PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-171156

(43)Date of publication of application: 26.06.1998

(51)Int.CI.

G03G 9/08 G03G 9/087

(21)Application number: 09-277160

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing:

09.10.1997

(72)Inventor: MATSUNAGA SATOSHI

MICHIGAMI TADASHI

ONO MANABU

(30)Priority

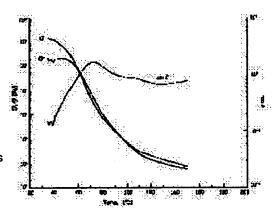
Priority number: 08268299

Priority date: 09.10.1996 Priority country: JP.

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a toner for developing an electrostatic charge image having satisfactory low-temp. fixability, anti-offsetting property and blocking resistance independently of transfer paper. SOLUTION: This toner contains a binder resin, a colorant and wax. A temp. at which the ratio (G"/G'=tan δ) of the modulus of lost elasticity of this toner to the modulus of storage elasticity becomes 1.0 exists in the range of 55-70° C, and at the temp, the modulus of elasticity is ≤1.5 × 108Pa. The ratio (G'40/G'50) of the modulus (G'40) of storage elasticity of this toner at 40° C to the modulus (G'50) of storage elasticity at 50° C is 1.5-5.0, the ratio (G'50/G'60) of the modulus (G'50) of storage elasticity at 50° C to the modulus (G'60) of storage elasticity at 60° C is 3-20, the ratio (G'70/G'100) of the modulus (G'70) of storage elasticity at 70° C to the modulus (G'100) of storage elasticity at 100° C is 50-250 and the ratio (G'110/G'140) of the modulus (G'110) of storage elasticity at 110° C to the modulus (G'140) of storage elasticity at 140° C is 2-20.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of

25.03.2003

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] [Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2003-06945

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 24.04.2003

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In a toner for electrostatic-charge image development containing binding resin, a coloring agent, and a wax this toner (a) It exists in a temperature field whose temperature from which a ratio (G"/G'=tandelta) of a loss modulus and a storage modulus is set to 1.0 is 55-70 degrees C. And an elastic modulus at that time is below 1.5x108 Pa, and ratios (G'40/G'50) of a storage modulus (G'40) in (b) temperature of 40 degrees C and a storage modulus (G'50) in temperature of 50 degrees C are 1.5-5.0. (c) Ratios (G'50/G'60) of a storage modulus (G'50) and a storage modulus (G'60) in temperature of 60 degrees C are 3-20. (d) Ratios (G'70/G'100) of a storage modulus (G'70) in temperature of 70 degrees C and a storage modulus (G'100) in temperature of 100 degrees C are 50-250. (e) A toner for electrostatic-charge image development characterized by ratios (G'110 / G'140) of a storage modulus (G'110) in temperature of 110 degrees C and a storage modulus (G'140) in temperature of 140 degrees C being 2-20.

[Claim 2] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 which exists in a temperature field whose temperature from which a ratio (G''/G') is set to 1.0 is 58-68 degrees C, and is characterized by an elastic modulus at that time being 1x107 Pa – 1.3x108 Pa.

[Claim 3] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 which exists in a temperature field whose temperature from which a ratio (G''/G') is set to 1.0 is 59-65 degrees C, and is characterized by an elastic modulus at that time being 3x107 Pa - 1.0x108 Pa.

[Claim 4] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 3 characterized by ratios (G'40/G'50) of this storage modulus (G'40) and this storage modulus (G'50) being 1.8-4.0.

[Claim 5] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 3 characterized by ratios (G'40/G'50) of this storage modulus (G'40) and this storage modulus (G'50) being 2.0-3.5.

[Claim 6] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 5 characterized by ratios (G'50/G'60) of this storage modulus (G'50) and this storage modulus (G'60) being 4-15.

[Claim 7] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 5 characterized by ratios (G'50/G'60) of this storage modulus (G'50) and this storage modulus (G'60) being 5-10.

[Claim 8] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 7 characterized by ratios (G'70/G'100) of this storage modulus (G'70) and this storage modulus (G'100) being 60-240.

[Claim 9] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 7 characterized by ratios (G'70/G'100) of this storage modulus (G'70) and this storage modulus (G'100) being 70-220.

[Claim 10] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 9 characterized by ratios (G'110 / G'140) of this storage modulus (G'110) and this storage

modulus (G'140) being 2.5-18.

[Claim 11] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 9 characterized by ratios (G'110 / G'140) of this storage modulus (G'110) and this storage modulus (G'140) being 3-15.

[Claim 12] This binding resin is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 11 characterized by containing a block copolymer which has an aromatic series vinyl monomer unit and (meta) an acrylic ester monomer unit.

[Claim 13] This block copolymer is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 12 characterized by containing to this binding resin 10% of the weight or more to all binding resin.

[Claim 14] This block copolymer is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 13 characterized by changing 5 degrees C or more of polymerization reaction temperature, and being compounded by radical polymerization using a radical polymerization initiator whose difference of 10-hour reduction-by-half temperature from which it has an aromatic series vinyl monomer and (meta) two or more acrylic ester monomers in intramolecular, and a cleavage reaction of each peroxide radical occurs a peroxide radical in them is 5 degrees C or more.

[Claim 15] binding resin — an aromatic series vinyl monomer and (meta) an acrylic ester monomer — the following chemical formula (1), (2), and (3) — or (4) —

[External Character 1]

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, and R10, R11 and R12 show the straight chain of carbon numbers 2–30, branching, an annular alkyl group, or the aryl group of carbon numbers 6–20 among [type, and even if these are the same, they may differ mutually. k and n express the integer of 2–50, and m expresses the integer of 1–20.] The toner for electrostatic–charge image development according to claim 1 to 14 characterized by containing the copolymer compounded by coming out, changing 5 degrees C or more of polymerization reaction temperature, and carrying out a radical polymerization using the radical polymerization initiator shown. [Claim 16] this binding resin — (i) aromatic series vinyl monomer — (independent or monomer mixture which mixed an aromatic series vinyl monomer and an acrylic ester (meta) monomer by weight ratio 20:1–1:1, the following chemical formula (1) and (2), 3) — or (4) — [External Character 2]

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, and R10, R11 and R12 show the straight chain of carbon numbers 2–30, branching, an annular alkyl group, or the aryl group of carbon numbers 6–20 among [type, and even if these are the same, they may differ mutually. k and n express the integer of 2–50, and m expresses the integer of 1–20.] 1st polymerization reaction production process which performs a polymerization reaction for the monomer constituent which comes out

and contains the radical polymerization initiator expressed at 50-120 degrees C; (ii) (meta) The monomer mixture which mixed an acrylic ester monomer independent or the aromatic series vinyl monomer, and the acrylic ester (meta) monomer by the weight ratio 1:20-1:1 is added again. The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 14 characterized by containing the copolymer compounded through the production process which carries out a polymerization reaction at at least two steps of different temperature which have 2nd polymerization reaction production process; which performs a polymerization reaction with a temperature higher 5 degrees C or more than the 1st polymerization reaction.

[Claim 17] this binding resin — (i) (meta) acrylic ester monomer — (independent or monomer mixture which mixed an aromatic series vinyl monomer and an acrylic ester (meta) monomer by weight ratio 1:20–1:1, the following chemical formula (1) and (2), 3) — or (4) — [External Character 3]

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, and R10, R11 and R12 show the straight chain of carbon numbers 2–30, branching, an annular alkyl group, or the aryl group of carbon numbers 6–20 among [type, and even if these are the same, they may differ mutually. k and n express the integer of 2–50, and m expresses the integer of 1–20.] Production process which carries out the polymerization reaction of the monomer constituent which comes out and contains the radical polymerization initiator expressed at 50–120 degrees C;

(ii) toner for electrostatic charge image development according to claim 1 to 14 characterize by contain the copolymer compounded through the production process which carry out a polymerization reaction at at least two steps of different temperature which consist of production process; which add again the monomer mixture which mixed an aromatic series vinyl monomer independent or the aromatic series vinyl monomer, and the acrylic ester (meta) monomer by the weight ratio 20:1–1:1, and carry out a polymerization reaction at the temperature of 55 degrees C or more.

[Claim 18] This binding resin is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 17 characterized by having number average molecular weight (Mn) of 2,500-50,000, and weighted mean particle weight (Mw) of 10,000-1,500,000.

[Claim 19] This toner is a toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 to 18 characterized by having a peak, respectively to a field of molecular weight 12,000-40,000, and a field of molecular weight 50,000-1,200,000 in molecular weight distribution by GPC of THF extractives of this toner.

[Claim 20] This toner is a toner for electrostatic—charge image development according to claim 1 to 19 characterized by a ratio of area (L) of a with a molecular weight of 45,000 or less low—molecular—weight field and area (H) of the amount field of macromolecules exceeding molecular weight 45,000 satisfying following (relation L):(H) =1:9-9.5-0.5 in molecular weight distribution by GPC of THF extractives of this toner.

[Claim 21] A development production process which develops with a toner an electrostatic latent image currently held at an electrostatic latent-image supporter, and forms a toner image, In an image formation method of having a fixing production process which carries out heating fixing of the toner image imprinted by an imprint production process and this record material which imprint this toner image to record material with a heating fixing means at this record material This toner contains binding resin, a coloring agent, and a wax. This toner (a) It exists in a temperature field whose temperature from which a ratio (G"/G'=tandelta) of a loss modulus and a storage modulus is set to 1.0 is 55–70 degrees C. And an elastic modulus at that time is

below 1.5x108 Pa, and ratios (G'40/G'50) of a storage modulus (G'40) in (b) temperature of 40 degrees C and a storage modulus (G'50) in temperature of 50 degrees C are 1.5–5.0. (c) A ratio (G'50/G'60) of this storage modulus (G'50) and a storage modulus (G'60) in temperature of 60 degrees C is 3–2 <DP N=0004> 0. (d) Ratios (G'70/G'100) of a storage modulus (G'70) in temperature of 70 degrees C and a storage modulus (G'100) in temperature of 100 degrees C are 50–250. (e) An image formation method characterized by ratios (G'110 / G'140) of a storage modulus (G'110) in temperature of 110 degrees C and a storage modulus (G'140) in temperature of 140 degrees C being 2–20.

[Claim 22] This toner is the image formation method according to claim 21 which exists in a temperature field whose temperature from which a ratio (G''/G') is set to 1.0 is 58–68 degrees C, and is characterized by an elastic modulus at that time being 1x107 Pa - 1.3x108 Pa. [Claim 23] This toner is the image formation method according to claim 21 which exists in a temperature field whose temperature from which a ratio (G''/G') is set to 1.0 is 59–65 degrees C, and is characterized by an elastic modulus at that time being 3x107 Pa - 1.0x108 Pa. [Claim 24] This toner is the image formation method according to claim 21 to 23 characterized by ratios (G'40/G'50) of this storage modulus (G'40) and this storage modulus (G'50) being 1.8–4.0.

[Claim 25] This toner is the image formation method according to claim 21 to 23 characterized by ratios (G'40/G'50) of this storage modulus (G'40) and this storage modulus (G'50) being 2.0–3.5.

[Claim 26] This toner is the image formation method according to claim 21 to 25 characterized by ratios (G'50/G'60) of this storage modulus (G'50) and this storage modulus (G'60) being 4–15. [Claim 27] This toner is the image formation method according to claim 21 to 25 characterized by ratios (G'50/G'60) of this storage modulus (G'50) and this storage modulus (G'60) being 5–10. [Claim 28] This toner is the image formation method according to claim 21 to 27 characterized by ratios (G'70/G'100) of this storage modulus (G'70) and this storage modulus (G'100) being 60–240.

[Claim 29] This toner is the image formation method according to claim 21 to 27 characterized by ratios (G'70/G'100) of this storage modulus (G'70) and this storage modulus (G'100) being 70–220.

[Claim 30] This toner is the image formation method according to claim 21 to 29 characterized by ratios (G'110 / G'140) of this storage modulus (G'110) and this storage modulus (G'140) being 2.5–18.

[Claim 31] This toner is the image formation method according to claim 21 to 29 characterized by ratios (G'110 / G'140) of this storage modulus (G'110) and this storage modulus (G'140) being 3-15

[Claim 32] This binding resin is the image formation method according to claim 21 to 31 characterized by containing a block copolymer which has an aromatic series vinyl monomer unit and (meta) an acrylic ester monomer unit.

[Claim 33] This block copolymer is the image formation method according to claim 21 to 32 characterized by containing to this binding resin 10% of the weight or more to all binding resin. [Claim 34] This block copolymer is the image formation method according to claim 21 to 33 characterized by changing 5 degrees C or more of polymerization reaction temperature, and being compounded by radical polymerization using a radical polymerization initiator whose difference of 10-hour reduction-by-half temperature from which it has an aromatic series vinyl monomer and (meta) two or more acrylic ester monomers in intramolecular, and a cleavage reaction of each peroxide radical occurs a peroxide radical in them is 5 degrees C or more. [Claim 35] binding resin — an aromatic series vinyl monomer and (meta) an acrylic ester monomer — the following chemical formula (1), (2), and (3) — or (4) — [External Character 4]

$$R_4 - OO - R_6 - OO - R_6$$
 (2)

$$\begin{array}{c|c}
O & O \\
\parallel & \parallel \\
-(R_7 - OO - C - R_9 - C - OO - R_8)_{\overline{k}}
\end{array} (3)$$

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, and R10, R11 and R12 show the straight chain of carbon numbers 2–30, branching, an annular alkyl group, or the aryl group of carbon numbers 6–20 among [type, and even if these are the same, they may differ mutually. k and n express the integer of 2–50, and m expresses the integer of 1–20.] The image formation method according to claim 21 to 34 characterized by containing the copolymer compounded by coming out, changing 5 degrees C or more of polymerization reaction temperature, and carrying out a radical polymerization using the radical polymerization initiator shown.

[Claim 36] this binding resin — (i) aromatic series vinyl monomer — (independent or monomer mixture which mixed an aromatic series vinyl monomer and an acrylic ester (meta) monomer by weight ratio 20:1–1:1, the following chemical formula (1) and (2), 3) — or (4) — [External Character 5]

$$R_4 - OO - R_8 - OO - R_5$$
 (2)

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, and R10, R11 and R12 show the straight chain of carbon numbers 2–30, branching, an annular alkyl group, or the aryl group of carbon numbers 6–20 among [type, and even if these are the same, they may differ mutually. k and n express the integer of 2–50, and m expresses the integer of 1–20.] 1st polymerization reaction production process which performs a polymerization reaction for the monomer constituent which comes out and contains the radical polymerization initiator expressed at 50–120 degrees C;

(ii) (meta) The monomer mixture which mixed an acrylic ester monomer independent or the aromatic series vinyl monomer, and the acrylic ester (meta) monomer by the weight ratio 1:20–1:1 is added again. The image formation method according to claim 21 to 34 characterized by containing the copolymer compounded through the production process which carries out a polymerization reaction at at least two steps of different temperature which have 2nd polymerization reaction production process; which performs a polymerization reaction with a temperature higher 5 degrees C or more than the 1st polymerization reaction.

[Claim 37] this binding resin — (i) (meta) acrylic ester monomer — (independent or monomer mixture which mixed an aromatic series vinyl monomer and an acrylic ester (meta) monomer by weight ratio 1:20–1:1, the following chemical formula (1) and (2), 3) — or (4) — [External Character 6]

$$R_4 - OO - R_8 - OO - R_5$$
 (2)

- R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, and R10, R11 and R12 show the straight chain of carbon numbers 2–30, branching, an annular alkyl group, or the aryl group of carbon numbers 6–20 among [type, and even if these are the same, they may differ mutually. k and n express the integer of 2–50, and m expresses the integer of 1–20.] Production process which carries out the polymerization reaction of the monomer constituent which comes out and contains the radical polymerization initiator expressed at 50–120 degrees C;
- (ii) The image formation method according to claim 21 to 34 characterized by containing the copolymer compounded through the production process which carries out a polymerization reaction at at least two steps of different temperature which consist of production process; which adds again the monomer mixture which mixed an aromatic series vinyl monomer independent or the aromatic series vinyl monomer, and the acrylic ester (meta) monomer by the weight ratio 20:1–1:1, and carries out a polymerization reaction at the temperature of 55 degrees C or more.

[Claim 38] This binding resin is the image formation method according to claim 21 to 37 characterized by having number average molecular weight (Mn) of 2,500-50,000, and weighted mean particle weight (Mw) of 10,000-1,500,000.

[Claim 39] This toner is the image formation method according to claim 21 to 38 characterized by having a peak, respectively to a field of molecular weight 12,000–40,000, and a field of molecular weight 50,000–1,200,000 in molecular weight distribution by GPC of THF extractives of this toner.

[Claim 40] This toner is the image formation method according to claim 21 to 39 characterized by a ratio of area (L) of a with a molecular weight of 45,000 or less low-molecular-weight field and area (H) of the amount field of macromolecules exceeding molecular weight 45,000 satisfying following (relation L):(H) =1:9-9.5-0.5 in molecular weight distribution by GPC of THF extractives of this toner.

[Claim 41] This electrostatic latent-image supporter is the image formation method according to claim 21 to 40 characterized by being a photo conductor for electrophotography.

[Claim 42] This heating fixing means is the image formation method according to claim 1 to 41 characterized by being the heating pressurization roller anchorage device which has a heating roller and a pressurization roller.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the toner and electrophotography equipment which are used for a copying machine, a laser beam printer, a regular paper FAX, a color PPC, and a color laser beam printer and a color FAX. [0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, electrophotography equipment is shifting to a personal youth from the purpose of office use, and the technology of realizing a miniaturization, a maintenance free-lancer, etc. is searched for. Therefore, conditions, like maintenance nature, such as recycle of a waste toner, is good, and there is little ozone exhaust air are needed. [0003] The copying machine of an electrophotography method and the printing process of a printer are explained. First, image support (a photo conductor is called below) is charged for image formation. There is a method charged in homogeneity in the photo conductor surface by the electrification method of the thing which uses the corona-electrical-charging machine used from the former as the electrification method, and the contact mold which aimed at reduction of an ozone yield in recent years, and pressed the conductive roller directly to the photo conductor etc. After charging a photo conductor, if it is a copying machine, light will be irradiated at a copy manuscript and the reflected light will be irradiated through a lens system at a photo conductor. Or if it is a printer, a picture signal will be formed in the light emitting diode and laser diode as the exposure light source, and a latent image will be formed in a photo conductor by ON-OFF of delivery and light. If a latent image (height of surface potential) is formed in a photo conductor, a photo conductor will be formed into a visible image with the toner (a diameter is 3 micrometers about 12 micrometers) which is the coloring fine particles charged beforehand. A toner adheres to the photo conductor surface according to the height of the surface potential of a photo conductor, and is electrically imprinted by the copying paper. That is, the toner is beforehand charged in positive or negative, from the back of a copying paper, gives a polar charge opposite to toner polarity, and attracts it electrically. The thing which uses the corona discharge machine used from the former as the imprint method, and the imprint method which aimed at reduction of an ozone yield in recent years, and pressed the conductive roller directly to the photo conductor are put in practical use. At the time of an imprint, not all the toners on a photo conductor move to a copying paper, but a part remains on a photo conductor. This residual toner fails to be scratched by a cleaning blade etc. in the cleaning section, and turns into a waste toner. And the toner imprinted by the copying paper is fixed to paper by heat and the pressure at the production process of fixing.

[0004] There is a hot calender roll fixing method which passes between the pressure fixing method which passes between the metal rolls of two or more, the oven-fusing method which passes the inside of the heating ambient atmosphere by the electrical heater, and a heating roller as the fixing method. Since the surface of a heating roller and the toner side on a copying paper ***** a hot calender roll fixing method, the thermal efficiency at the time of welding a toner image to a copying paper is good, and can be established quickly. However, by the hot calender roll fixing method, in order that a toner may ****** in the state of heating melting on the heating

roller surface, there are a lifting and a cone defect about the offset phenomenon which some toners adhere to the roller surface, adheres on a copying paper again, and soils an image. As the method of carrying out offset prevention, the heating roller surface is formed by fluororesin and the silicone rubber which are rich in the mold-release characteristic over a toner with thermal resistance, and the method of supplying liquids for offset prevention, such as silicone oil, to the surface further, and covering the roller surface with the thin film of a liquid is taken. By this method, by heating liquids, such as silicone oil, the excessive equipment for generating an odor and supplying a liquid is needed, and the device of a reproducing unit becomes complicated. Moreover, in order to prevent offset with sufficient stability, it is necessary to control supply of a liquid in a high precision, and a reproducing unit cannot but become expensive. Then, even if it does not supply such a liquid, offset does not occur, but the toner with which a good fixing image is obtained is demanded.

[0005] The toner for electrostatic-charge development used for the electrophotography method as everyone knows is constituted by addition components, such as a release agent, the coloring component which generally consists of a resinous principle, a pigment, or a color and a plasticizer, a charge control agent, and also if needed. It is used by nature or synthetic resin as a resinous principle, mixing independently or timely.

[0006] And preliminary mixing of the above-mentioned additive is carried out at a suitable_rate, heating kneading is carried out by thermofusion, and it pulverizes with an air-current type collision board method, and a fines classification is carried out and a toner parent is completed. An external additive is *****(ed) outside to this toner parent after that, and a toner is completed.

[0007] Although constituted from 1 component development by only the toner, 2 component developer is obtained by mixing with the carrier which consists of a toner and a magnetic particle.

[0008] Moreover, in a color copying machine, a photo conductor is electrified in the corona discharge by the electrification charger, a photo conductor is irradiated by making the latent image of each color into a lightwave signal after that, an electrostatic latent image is formed, negatives are developed by the 1st color, for example, a yellow toner, and a latent image is developed. After that, electrification of a yellow toner is contacted at a photo conductor in the imprint material charged in reversed polarity, and the yellow toner image formed on the photo conductor is imprinted. After a photo conductor cleans the toner which remained at the time of an imprint, it is discharged, and it finishes the development of the 1st color toner, and an imprint.

[0009] The method of piling up a repeat and the toner image of each color for the same actuation as a yellow toner on imprint material also to toners, such as a Magenta and cyanogen, after that, and forming a color image is taken. And after these superimposed toner images are imprinted by a toner and the transfer paper charged in reversed polarity, it is fixed to them and a copy ends them.

[0010] As this color image formation method, the toner image of each color is formed one by one on a single photo conductor. The imprint drum method which imprints in piles the toner image of each color by which is made to rotate the imprint material twisted around the imprint drum, and is made to counter this photo conductor repeatedly, and sequential formation is carried out there, The continuation pile method which arranges two or more image formation sections side by side, the imprint material conveyed by the belt is made to pass each image formation section, imprints the toner image of each color one by one, and piles up a color image is common.

[0011] On the other hand, there is JP,1-250970,A as an example of the color picture formation equipment using a continuation imprint method. In this conventional example, the form with which four image formation stations where each included the photo conductor, the light-scanning means, etc. for the image formation of four colors were conveyed by the list and the belt passes the lower part of each photo conductor, and a color toner image piles up.

[0012] The method of the toner image on this middle imprint material being put in block finally in piles, and once moving each color toner image by which sequential formation is carried out on a photo conductor considering the toner image of a different color on imprint material as other

methods of forming a color image in piles on middle imprint material, further again at a transfer paper is indicated by JP,2-212867,A.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Needs, such as reusing the waste toner discarded without being reused conventionally, in order to regulate reduction of an ozone yield and unrestricted abandonment of industrial waste from the point of earth environmental protection these days, and the low-temperature fixing method of stopping the power consumption of fixing, are cried for. the correspondence to few roller transfer methods of generating of a toner material of the amount of ozone, the correspondence to waste toner recycle, and the formation of lowtemperature fixing -- amelioration is progressing that it should correspond. Furthermore, it is not independent and these highly efficient toners can be satisfied with coincidence of toners are important problems from environmental protection.

[0014] Moreover, the toner of a separate class is used for every model from which process speed differs in a copying machine, and a printer and FAX. For example, in a low-speed machine, in order to raise offset-proof nature, the binding resin material of high softening temperature with high viscoelasticity is used. In the high-speed machine, since it is hard to obtain quantity of heat required for fixing, in order to raise fixable, another binding resin with which the properties which lowered softening temperature differ is used. With regards to process speed, the peripheral velocity of a photo conductor is shown in the copy throughput per time amount of a machine. The bearer rate of a copying paper is decided by peripheral velocity of a photo conductor. If izing of these separate toners can be carried out [****], it will enable productive efficiency to also lower a riser and toner cost greatly.

[0015] At the production process of fixing, the fixing reinforcement which is the adhesion force of the toner to paper, and the offset-proof nature which prevents adhesion in a heating roller serve as a rule factor.

[0016] With the heat or pressure from a fixing roller, a toner carries out melting osmosis at the fiber of paper, and fixing reinforcement is obtained. In order to improve this fixing property, binding resin was improved conventionally, or the release agent etc. was added, the fixing reinforcement which fixes to paper was raised, and the offset phenomenon in which a toner adheres to a fixing roller is prevented.

[0017] In JP,59-148067,A, it has low molecular weight and the amount portion of macromolecules in resin, the partial saturation ethylene system polymer which specified the peak value and Mw/Mn of low molecular weight is used, and the toner containing the polyolefine which specified softening temperature is indicated. By this, it is supposed that fixable and offset-proof nature will be secured. Moreover, in JP,56-158340,A, the toner which uses as a principal component the resin which consists of a specific low-molecular-weight polymer component and an amount polymer component of macromolecules is indicated. It is the purpose which secures fixable by the low molecular weight constituent, and secures offset-proof nature by the amount component of macromolecules. Moreover, in JP,58-223155,A, it has the maximal value in the molecular weight field of 1000-10,000, and 200,000-1 million, and the toner containing the resin with which Mw/Mn consists of a partial saturation ethylene system polymer of 10-40, and the polyolefine which has specific softening temperature is indicated. It is used as a purpose which secures fixable by the low molecular weight constituent, and secures offset-proof nature with the amount component of macromolecules, and polyolefine.

[0018] However, if the resin which lowered the melt viscosity of binding resin or was lowmolecular-weight-ized is used in order to raise the fixing reinforcement in a high-speed machine, and it is 2 component development, it will become easy to generate the so-called SUPENTO which a toner fixes on a carrier during long-term use. If it is 1 component development, on a doctor blade or a development sleeve, it will become easy to fix a toner and the stress-proof nature of a toner will fall. Moreover, if it is used for a low-speed machine, it will become easy to generate the offset in which a toner adheres to a heating roller at the time of fixing. Moreover, the blocking which toners weld during a mothball occurs.

[0019] Although it is possible to reconcile offset-proof nature with fixing reinforcement to the process speed of a short range depending on the configuration which blends the amount

component of macromolecules and a low molecular weight constituent, it is difficult to deal with a wide range process speed. In order to correspond to a wide range process speed, the effect of the degree which is making it the configuration of the higher amount component of macromolecules and a lower low molecular weight constituent can be demonstrated. However, although the effect which raises offset-proof nature by offset-proof nature's getting worse and making [many] the amount component of macromolecules in a low-speed machine although fixing reinforcement can be raised by making [many] a low molecular weight constituent in a high-speed machine is acquired, if the amount component of macromolecules is made [many], the evil of the grindability of a toner falling and productivity falling will arise.

[0020] Therefore, to the configuration to which copolymerization of the amount component of macromolecules and the low molecular weight constituent was blended or carried out, the release agent of the low melting point, for example, polyethylene, and a polypropylene wax are added in order to improve the mold-release characteristic from a heating roller at the time of fixing and to raise offset-proof nature.

[0021] However, it is difficult to raise the dispersibility in the inside of binding resin, and is easy to generate the reversed-polarity toner by the maldistribution, and fogging to the non-image section generates these release agents. Moreover, an image chip which was written to the solid black image section back end section with the brush arises, and image quality is worsened. Moreover, the technical problem which carries out filming contamination of a carrier, a photo conductor, and the development sleeve occurs.

[0022] Moreover, the elastic body blade which regulates a toner layer is used for developing rollers, such as silicon resin, and by the 1 component development method of the contact process possessing feed rollers, such as urethane resin which supplies a toner to a developing roller, the condensation by friction with the welding to a blade, a feed roller, and a developing roller occurs frequently, and it becomes the cause of a poor image. Therefore, when the resin which carried out macromolecule quantification is used, a load will be applied too much and the damage of the machine itself makes productivity fall greatly.

[0023] Moreover, it is desirable to recycle again the waste toner which remained on the photo conductor after the imprint and were collected from a viewpoint of earth environmental protection by the cleaning means in recent years as described above at a development production process. However, when a waste toner is recycled, a damage appears in a toner by the stress received within a duct in case a waste toner returns the cleaner section, the development section, and a waste toner to the development section.

[0024] Moreover, if the orientation for the particle to which especially distribution fell that an inner ** agent and a coloring agent were maldistributions to serve as a waste toner is strong and the toner in a development counter with new it is mixed in case the waste toner which failed to be scratched from a photo conductor at a cleaning production process is again recycled in development, the amount distribution of electrifications will become an ununiformity, a reversed-polarity toner increases, and the quality of a copy image deteriorates.

[0025] In the toner which furthermore added low melting point components, such as a wax, filming of the wax to a photo conductor is promoted and it becomes the factor of a life fall. Moreover, although conveyed according to frictional force with a photo conductor drum in a form with the short length of a postcard etc., in the photo conductor which filming generated, the conveyance force is reduced and it becomes poor postcard ****.

[0026] Moreover, the imprint method using the aforementioned conductive elastic roller makes a transfer paper insert in between image support and a conductive elastic roller, and although it imprints the toner which is on said image support surface by giving imprint bias voltage to said conductive elastic roller to a transfer paper, by the imprint method using this conductive elastic roller, the problem that soiling on the back of paper occurs is in a transfer paper. This is for contacting the rear face of a transfer paper to which the imprint roller which the imprint roller was in contact with image support by the predetermined pressure, the imprint roller polluted with the development production process by this fogging when there was much fogging, and was polluted with this toner has been sent in the condition that there is no transfer paper, when imprinting the toner on image support to a transfer paper using an imprint roller. Moreover, a

fluidity falls [an inner ** agent] with the toner of a maldistribution, and condensation of a toner becomes strong partially and tends to produce an inside omission at the time of an imprint. Moreover, this appears notably by the time of waste toner recycle.

[0027] Moreover, the mutual location of each color toner image in the case of forming a color image is made to agree by the imprint drum method by using an imprint drum, in order to double and pile up the location of the toner image of a different color, rotating this imprint drum at this speed to a photo conductor, and doubling the timing at the tip of an image further. However, with the above configurations, since it was necessary to twist a form around an imprint drum, it was required more than magnitude with the fixed path of an imprint drum, and the structure was very complicated, and since high degree of accuracy was required, equipment became large—scale and expensive. Moreover, since it was not able to twist around an imprint drum, forms with the strong waist, such as a postcard and pasteboard, were not able to be used.

[0028] Although such an imprint drum was unnecessary on the other hand in order for what is necessary to be for the continuation imprint method to have the image formation location corresponding to the color number, and just to pass a form there one after another, two or more latent-image means forming, such as a laser beam study system for forming a latent image on a photo conductor by this method, was necessities corresponding to the number of colors, and structure was very complicated and expensive. Since there were two or more image formation locations, it was difficult for a gap of a relative location gap of the image formation section of each color, the eccentricity of the axis of rotation, and the parallelism of each part etc. to influence a direct color gap, and to obtain high definition to stability further again. Alignment between each color of the latent image especially by latent-image means forming needed to be performed correctly, and there was a trouble that a considerable device and a complicated configuration were required for the image exposure system which is latent-image means forming as shown also in JP,1-250970,A.

[0029] Furthermore, in the example of JP,2-212867,A using middle imprint material, in order to form the toner image of each color on the same photo conductor, two or more development counters must be arranged around a single photo conductor, and the configuration of a photo conductor becomes large inevitably, and it has become the belt configuration which a photo conductor cannot deal with easily. Moreover, in matching adjustment with the property of a photo conductor being required if each development counter is exchanged at the time of a maintenance, since positioning between each development counter was required at the time of exchange of a photo conductor, the maintenance of each color development counter or a photo conductor was also difficult.

[0030] However, when a middle imprint method does not need complicated optical system, and can use it also for a form with the strong waists, such as a postcard and pasteboard, and a middle imprint belt is used, since it is flexible, it has the merit which enables the miniaturization of equipment itself compared with an imprint drum method and a continuation imprint method. [0031] Moreover, although it is an ideal that a toner is altogether imprinted at the time of an imprint, the imprint remainder arises in part. The so-called imprint effectiveness is not 100%, and, generally is about 75 – 90%. The toner of this imprint remainder fails to be scratched by a cleaning blade etc. at the production process of photo conductor cleaning, and turns into a waste toner.

[0032] However, with the configuration which uses a middle imprint object, even if a toner will pass through at least 2 times or more of imprint production processes from a photo conductor from a middle imprint object to television paper further to a middle imprint object and has 85% of imprint effectiveness in the copying machine of the usual 1-time imprint, for example, imprint effectiveness falls even to 72% by two imprints. The toner of 56% and abbreviation one half must turn into a waste toner, and what is 75% of imprint effectiveness in a 1 more time imprint must make bigger cost rise of a toner, and capacity of a waste toner box, and, now, cannot perform the miniaturization of equipment. The ground fogging and imprint omission of reversed polarity according [the decline in imprint effectiveness] to a maldistribution are considered to be a factor.

[0033] Moreover, in the case of color development, in order to pile up the toner image of four

colors on a middle imprint object, a toner layer becomes thick, there is no toner layer, or differential pressure with a thin place tends to produce it. For this reason, it is easy to generate the "Naka omission" phenomenon which serves as a hole, without some images being imprinted by the condensation effect of a toner. Furthermore, if the high material of the mold release effect of a toner is used for a middle imprint object in order to ensure cleaning at the time of getting television paper blocked, an inside omission will appear notably and will reduce the grace of an image remarkably. Furthermore, in an alphabetic character or Rhine, it is edge development and more toners become remarkable from a lifting and an extraction injury about condensation of a paste and the toners by pressurization. It appears more notably under highly humid hot environment especially.

[0034] Moreover, it is the configuration which has the image formation unit group which has arranged two or more movable image formation units which form the toner image of a different color with the electrophotography equipment mentioned later in the shape of a circular ring, and the whole image formation unit rotates. It is the configuration in which exchange in every image formation unit and middle imprint unit is still more possible, if a life comes and it comes at an exchange stage, it can maintain easily by the exchange for every unit, and it becomes possible to obtain about the same maintenance nature as black and white also in an electrophotography color printer. However, in order for the waste toner cleaned since the image formation unit itself revolved around the sun to carry out repeat adhesion temporarily at a photo conductor and to repeat balking from a developing roller, and adhesion, it becomes easy to produce the damage and filming to a photo conductor, and initial fogging will be induced if the standup nature of electrification is bad in the early stages of development.

[0035] Moreover, in fixing of this 4 color toner image, it is necessary to carry out color mixture of the color toner. At this time, in the portion which lapped while dispersion of light arose in the toner image surface or the interior and the color tone of toner coloring matter original was spoiled, when the lack of fusion of a toner happened, light does not carry out incidence to a lower layer, but color reproduction nature falls. Therefore, it is a requirement to have a perfect melting property in a toner and to have translucency which does not bar a color tone. By the increment in the presentation opportunity in a color, the light transmission nature in an OHP form is larger [the necessity] especially.

[0036] However, with the configuration of such resin, since offset-proof nature falls, and it is not altogether fixed to a form, but it adheres to the fixing roller surface and offset arises when it is going to improve a melting property more, a lot of oil etc. must be applied to a fixing roller, and handling and the configuration of a device become complicated.

[0037] Moreover, it must add so much, and although there is also the method of adding release agents, such as polypropylene and polyethylene, and raising offset-proof nature, in the binding resin of the above-mentioned Sharp melt, the dispersibility will fall remarkably, muddiness of a color will arise and color reproduction nature will fall.

[0038] Moreover, the report from which fixable [which suppressed color muddiness and was excellent in adding carnauba wax so much in JP,5-119509,A and JP,8-220808,A], and offset-proof nature are obtained is made.

[0039] However, only by adding carnauba wax etc., as stated also in advance, generating of filming to ground fogging accompanying a maldistribution, a photo conductor, a developing roller, and a middle imprint object and a poor imprint are induced, and these phenomena become remarkable more in a waste toner recycle process further.

[0040] Moreover, the configuration which adds the compound which has a fluorine element by JP,3-213873,A and JP,5-333584,A is proposed. It is supposed that a mold-release characteristic can be raised more by this. However, if negative electrification nature becomes strong too much and uses it over a long period of time repeatedly by adding this material, a toner will produce fault electrification and will produce the fall of image concentration, and the fall of imprint nature. It generates more notably especially in the use under low-humidity/temperature. Moreover, strong orientation has condensation by toner particles, it falls out during the vertical reinforcement on a developing roller, or an imprint, and causes [of the rate of an imprint] a fall. In 4 color full color image, it generates more notably especially.

[0042] This invention raises the dispersibility of the inner additive of a coloring agent in binding resin in view of the above-mentioned trouble, and it aims at offering the toner and electrophotography equipment which have uniform electrification distribution.

[0043] Moreover, it aims at offering the toner for full color electrophotography and electrophotography equipment of oilless fixing which do not carry out oil spreading.

[0044] Moreover, it aims at offering the toner and electrophotography equipment which can maintain the development nature which produced neither the heat welding of a toner, nor condensation even if it used it for the 1 component developing-negatives method of a contact process, and raised the dispersibility of an additive, without degrading a resin property even if it used highly efficient binding resin, and was stabilized.

[0045] Moreover, it aims at offering the toner and electrophotography equipment which it can be compatible in fixable and offset-proof nature, and excels in dispersibility, and electrification nature is stabilized, and make high definition possible also in the model from which process speed differs broadly.

[0046] Moreover, the inside omission at the time of an imprint and spilling are prevented by the conductive elastic roller and the electrophotography method using a middle imprint object, and it aims at offering the toner and electrophotography equipment with which high imprint effectiveness is acquired.

[0047] Moreover, it aims at offering the toner and electrophotography equipment which can prevent filming of a photo conductor and a middle imprint object also in the long—term use under highly humid.

[0048] Moreover, it aims at offering the toner and electrophotography equipment which there are not the amount of electrifications of a developer and a fluid fall, an aggregate is not produced even if it recycles a waste toner, but reinforcement is attained, enable recycle development, and enable the re-activity of earth environmental pollution prevention and a resource.

[Means for Solving the Problem] A configuration of a toner applied to this invention in view of the above-mentioned technical problem is characterized by adding an external additive which becomes the toner parent which consists of a polymer, with an acid numbers of ten or more polyester resin, and a coloring agent which contain a fluorine at least from a hydrophobic silica which has positive electrification nature at least.

[0050] Moreover, a configuration of a toner concerning this invention is characterized by adding an external additive which becomes the toner parent which consists of a polymer, with an acid numbers of ten or more polyester resin, and a coloring agent which contain a fluorine at least from a hydrophobic silica which has positive electrification nature at least, and a hydrophobic silica which has negative electrification nature.

[0051] Moreover, a configuration of a toner concerning this invention is characterized by adding an external additive which becomes the toner parent which consists of a polymer, with an acid numbers of ten or more polyester resin, and a coloring agent which contain a fluorine at least from a hydrophobic silica and low resistance metallic-oxide impalpable powder which have positive electrification nature at least.

[0052] Moreover, a configuration of a toner concerning this invention is characterized by adding an external additive which becomes the toner parent which consists of a polymer, with an acid numbers of ten or more polyester resin, and a coloring agent which contain a fluorine at least from titanate system impalpable powder or zirconia acid chloride system impalpable powder a hydrophobic silica which has positive electrification nature at least, mean particle diameter of 0.02–4 micrometers, and whose BET specific surface area by nitrogen adsorption are 0.1–100m2/g.

[0053] Furthermore, a configuration of a toner concerning this invention carries out 0.5–4 weight section content of the charge control agent which consists of a metal complex of a salicylic–acid metal complex and/or a benzilic–acid derivative per toner parent 100 weight section.
[0054] Furthermore, a configuration of a toner concerning this invention consists of metallic–

oxide impalpable powder with which low resistance metallic-oxide impalpable powder consists of

at least one or more kinds in titanium oxide impalpable powder mean particle diameter of 0.02–2 micrometers and whose BET specific surface area by nitrogen adsorption are 0.1–100m2/g, and whose electrical resistivity is below 109–ohmcm, aluminum oxide impalpable powder, strontium–oxide impalpable powder, tin oxide impalpable powder, oxidation zirconia impalpable powder, magnesium–oxide impalpable powder, and indium oxide impalpable powder.

[0055] Furthermore, a configuration of a toner concerning this invention consists of titanium oxide and/or oxidation silica impalpable powder by which surface coating processing of the low resistance metallic-oxide impalpable powder was carried out with mixture of mean particle diameter of 0.02-2 micrometers, and tin-oxide-antimony of 1-200m2/[of BET specific surface areas] g by nitrogen adsorption.

[0056] Furthermore, as for a configuration of a toner concerning this invention, a BET specific surface area by nitrogen adsorption by which a hydrophobic silica was processed by at least one or more kinds in dimethyl silicone oil, methylphenyl silicone oil, alkyl denaturation silicone oil, fluorine denaturation silicone oil, amino denaturation silicone oil, and epoxy denaturation silicone oil consists of 30–350m2/g.

[0057] Furthermore, as for a configuration of a toner concerning this invention, titanate system impalpable powder or zirconia acid chloride system impalpable powder is created by hydrothermal method or oxalate thermal decomposition method.

[0058] Furthermore, specific gravity [in / in a polymer containing a fluorine / 25 degrees C] sets to 1.05 or more and a differential scanning calorimetry, and a configuration of a toner concerning this invention is the tangent melting point temperature at the time of a temperature up (with a tangent of a start curve at the time of endothermic initiation at the time of a temperature up), an intersection with a tangent of a curve which tends toward a peak after starting — tangent melting point temperature — carrying out — a difference of 73 degrees C – 148 degrees C, peak temperature, and tangent melting point temperature is 70–140 degrees C, and peak temperature is 20K or less thing.

[0059] Furthermore, a polymer with which a configuration of a toner concerning this invention contains a fluorine is [mean particle diameter] 1–11 micrometers.

[0060] Furthermore, a configuration of a toner concerning this invention is the thing of 0.3<FP/TP<0.9, when mean particle diameter of FP and a toner is set to TP for mean particle diameter of a polymer containing a fluorine.

[0061] Furthermore, a polymer with which a configuration of a toner concerning this invention contains a fluorine consists of a copolymer of an olefin and tetrafluoroethylene.

[0062] Furthermore, a polymer with which a configuration of a toner concerning this invention contains a fluorine consists of partial fluoridation, jojoba oil which carried out the extreme fluoridation, or a meadowfoam oil.

[0063] furthermore, a polymer with which a configuration of a toner concerning this invention contains a fluorine — tetrafluoroethylene — and/or (** 3) (** 4), it consists of a copolymer with acrylic ester shown.

```
[0064]
```

[Formula 3] CH2=C-R1 I COO-R2

(R1は水素原子又は炭素数3までの低級アルキル基、 R2は炭素数16~25のアルキル基)

[0065] [Formula 4]

(R1は水素原子又は炭素数3までの低級アルキル基、R3はCnH2n(n:1~5)、R4は炭素数1~5のアルキル基)

[0066] Furthermore, the polymer with which the configuration of the toner concerning this invention contains a fluorine consists of tetrafluoroethylene, an olefin, the above (** 3), and/or (** 4) a copolymer with the acrylic ester shown.

[0067]

[Embodiment of the Invention] Homogeneity dry blending of the inner ** agents, such as the binding resin, the coloring agent and the fixing assistant which is the component of a toner, and other charge control agents add if needed, carries out by preliminary mixing, and a toner is create by carry out outside ****** processing in an external additive in this gestalt by the toner parent which is the coloring particle which carried out melting kneading with heat, distributed the coloring agent and the inner ** agent in binding resin, and was made into predetermined particle size distribution by grinding classification processing after cooling.

[0068] In order to aim at coexistence of high translucency and offset—proof nature without using the oil for offset prevention for digital high definition, high coloring repeatability colorization, and a fixing roller, the narrow melt sharply binding resin of molecular weight distribution with few amount components of macromolecules was used. Although translucency was securable with this configuration, since offset arose, there was the necessity of applying oil to a fixing roller. It succeeds also in the attempt which furthermore adds polypropylene and release agents, such as polyethylene, to a toner, and raises a mold—release characteristic. However, in binding resin [melt / only by adding / sharply], especially polyester resin, distribution is very difficult, and un—arranging, such as deterioration of filming to fogging, a photo conductor, or a developing roller and the start of electrification and a fall of the image concentration by the amount fall of charges at the time of repetition use, occur.

[0069] However, it not only becomes possible to prevent offset to a fixing roller, without carrying out oil spreading, but by adding the polymer containing a fluorine as a fixing assistant, dispersibility in resin is made with homogeneity and it can prevent filming to a photo conductor. Moreover, even if it carries out repeat use, the fall of electrification does not arise but can output the stable image.

[0070] However, if negative electrification nature becomes strong too much and uses it over a long period of time repeatedly by adding this material, a toner will produce fault electrification and will produce the fall of image concentration, and the fall of imprint nature. It generates more notably especially in the use under low-humidity/temperature. Moreover, strong orientation has condensation by toner particles, it falls out during the vertical reinforcement on a developing roller, or an imprint, and causes [of the rate of an imprint] a fall. In 4 color full color image, it generates more notably especially.

[0071] Then, by using it combining the hydrophobic silica which has positive electrification nature as a silica of an external additive as an external additive, coherent was suppressed, the omission could be prevented during the imprint and it became clear that an image property could be stabilized in the continuous duty under low-humidity/temperature. Furthermore, stability improves more by using it, mixing with the method of using it, mixing with a negative electrification nature silica, the method of using it, mixing with a low resistance metallic oxide, and metal acid chloride system impalpable powder.

[0072] A positive electrification nature silica is processed by the amino silane, amino denaturation silicone oil, and epoxy denaturation silicone oil.

[0073] In order to raise hydrophobic processing furthermore, concomitant use of processing by hexamethyldisilazane, dimethyldichlorosilane, and other silicone oil is also desirable. For example, it is desirable to process by at least one or more kinds in dimethyl silicone oil, methylphenyl silicone oil, and alkyl denaturation silicone oil.

[0074] Moreover, as a silane coupling processing agent, there are dimethyldichlorosilane, a trimethyl KURORU silane, an allyl compound dimethyl KURORU silane, hexamethyldisilazane, an allyl compound phenyl dichloro silane, a benzyl methyl KURORU silane, vinyltriethoxysilane, gamma—methacryloxypropyltrimethoxysilane, vinyltriacetoxysilane, a divinyl KURORU silane, a dimethyl vinyl KURORU silane, etc. Silane coupling agent processing is processed by the wet method which carries out the dropping reaction of the dry type processing to which the silane coupling agent which evaporated pulverized coal to what was made into the shape of a cloud by stirring etc. is made to react, or the silane coupling agent which distributed pulverized coal in the solvent.

[0075] That by which the negative electrification nature silica was processed by silicone oil, such as dimethyl silicone oil, methylphenyl silicone oil, fluorine denaturation silicone oil, and alkyl denaturation silicone oil, is used suitably.

[0076] Processing has the method of mixing silica impalpable powder and the material of a silicone oil system with mixers, such as a Henschel mixer, the method of removing and creating a solvent, after making the method and solvent which spray the material of a silicone oil system to a silica dissolve or distribute the material of a silicone oil system and mixing with silica impalpable powder, etc. It is desirable that 0.1–8 weight section combination of the material of a silicone oil system is carried out to the silica 100 weight section.

[0077] At this time, the BET specific surface area according [a silica] to nitrogen adsorption ****** the hydrophobic silica of 30–350m2/g outside to a toner parent. It is desirable 50–300m2/g and that a more desirable specific surface area is in the range of 80–250m2/g still more preferably. If specific surface area is smaller than 30m2/g, the fluidity of a toner will not improve but conservation stability will fall. If specific surface area is larger than 350m2/g, condensation of a silica will get worse and uniform outside ****** will become difficult. a hydrophobic silica — the toner parent particle 100 weight section — hitting — 0.1 – 5 weight section — 0.2–3 weight section combination is carried out preferably. if smaller than the 0.1 weight section — the fluidity of a toner — ****** — if larger than 5 weight sections, a suspension silica will increase and the inside of a plane will be polluted.

[0078] Moreover, as for the mixed ratio of a positive electrification nature silica and a negative electrification nature silica, mixing at a rate of 100:0–55:45 is desirable. It is 90:10–65:35 preferably [it is more desirable and] to 95:5–60:40, and a pan. If the rate of a negative electrification nature silica exceeds 45, fault electrification will become intense and solid imitation nature will get worse.

[0079] The amount of electrifications of a silica is measured by the blowing off method of frictional electrification with the ferrite carrier of a non coat. After mixing carrier 50g and silica 0.1g in the 100ml polyethylene container under the environment of 25-degree-C45%RH and stirring for 5 minutes and 30 minutes at the rate of 100min-1 by vertical rotation, 0.3g was extracted and 60sec blow was carried out with nitrogen gas 1.96x104 (Pa).

[0080] In a positive electrification nature silica, it is desirable that a 5-minute value is [the value for 30 minutes] +50-+400microC/g in +100-+800microC/g. The silica to which the amount of electrifications in a value is maintaining 40% or more of the amount of electrifications in a value for 5 minutes for 30 minutes is desirable. When a decreasing rate is large, change of the amount of electrifications of a under [long-term continuous duty] is large, and it becomes impossible to maintain a fixed image.

[0081] In a negative electrification nature silica, it is desirable that a 5-minute value is [the values for 30 minutes] -50 – -400microC/g in -100 – -800microC/g. By the silica of the high amount of electrifications, a function can be demonstrated with a little addition.

[0082] A property is stabilized more by adding the metallic-oxide impalpable powder which consists of at least one or more kinds in the titanium oxide impalpable powder the mean particle diameter of 0.02-2 micrometers and whose BET specific surface area by nitrogen adsorption are 0.1-100m2/g as non-metallic-oxide impalpable powder which furthermore has low resistance, and whose electrical resistivity is below 109-ohmcm, aluminum oxide impalpable powder, strontium-oxide impalpable powder, tin oxide impalpable powder, oxidation zirconia impalpable powder, magnesium-oxide impalpable powder, and indium oxide impalpable powder outside.

[0083] For the mean particle diameter of 0.02–0.8 micrometers, and the BET specific surface area by nitrogen adsorption, 1.0–85m2/g, and the mean particle diameter of 0.02–0.1 micrometers and the BET specific surface area by nitrogen adsorption are [8–85m2/g, and the mean particle diameter of 0.02–0.06 micrometers and the BET specific surface area by nitrogen adsorption] 10–85m2/g still more preferably still more preferably more preferably. [0084] Fault electrification of the frictional electrification of a toner and a feed roller is carried out during continuation long—term use, it makes it improve that the fall of the amount of toner conveyances on a developing roller and poor imitation nature get worse, and the effect that the fault electrification is prevented and high image concentration and poor imitation nature can be maintained is acquired. In the feed roller which used especially urethane resin, it acts more effectively.

[0085] Furthermore imprint nature is improved, ** can suppress coherent [of a toner], and can prevent an omission during an imprint, an image property can be stabilized in the continuous duty under low-humidity/temperature, and an effect is acquired by maintenance of image concentration.

[0086] When the BET specific surface area according [mean particle diameter] from 0.02 micrometers to smallness and nitrogen adsorption becomes larger than 100m2/g, coherent is strong, homogeneity distribution at the time of outside ****** cannot be performed, and the above-mentioned effect does not demonstrate. If electrical resistivity becomes larger than 109-ohmcm, the above-mentioned effect will fall. If the BET specific surface area according [mean particle diameter] from 2 micrometers to size and nitrogen adsorption becomes smaller than 0.1m2/g, balking from a toner parent will become severe, and will affect endurance, and the damage to a photo conductor will become large.

[0087] Furthermore, by adding the metallic-oxide impalpable powder which consists of the titanium oxide and/or oxidation silica impalpable powder by which surface coating processing was carried out with the mixture of the tin-oxide-antimony of 1-200m2/[of BET specific surface areas] g by nitrogen adsorption Since fault electrification of the frictional electrification of a toner and a feed roller is carried out during continuation long-term use and the fall of the amount of conveyances on the developing roller of a toner and poor imitation nature get worse, the effect that the fault electrification can be prevented, image concentration can be maintained, and poor imitation nature can be improved is acquired. In the feed roller which used especially urethane resin, it acts more effectively.

[0088] When larger than 200m2/g, mixed processing cannot carry out to homogeneity, but in being smaller than 1m2/g, the desorption from a toner increases and it falls the endurance of a toner.

[0089] When this used it combining the binding resin of this configuration, and a fixing assistant, the nonuniformity of the stratification on the developing roller by contamination could be stopped, and it found out that it enabled fogging at the time of development, and the concentration fall at the time of long—term continuous duty to protect further.

[0090] Furthermore, a better property is shown in a toner parent by carrying out outside ****** addition processing of the metal acid chloride impalpable powder with a hydrophobic silica. Imprint nature is improved, while being able to stabilize electrification nature more and being able to improve waste toner recycle nature by adding the metal acid chloride impalpable powder which consists of at least one or more kinds in the titanate system impalpable powder the mean particle diameter of 0.02–4 micrometers and whose BET specific surface area by nitrogen adsorption are 0.1–100m2/g, or zirconia acid chloride system impalpable powder to a toner

easy to form fault electrification during long-term continuous duty under low-humidity/temperature, and it becomes the factor which reduces image concentration. The effect of preventing it is demonstrated. Moreover, an effect is in the maintenance nature of the amount of electrifications at the time of stabilization of electrification at the time of waste toner recycle, prevention of filming, and the continuous duty under damp.

parent. By the system which added especially the fixing assistant, there is orientation that it is

[0091] As a material, SrTiO3, BaTiO3, MgTiO3, AlTiO3, CaTiO3, PbTiO3, FeTiO3, SrZrO3, BaZrO3, MgZrO3, AlZrO3, CaZrO3, PbZrO3, SrSiO3, BaSiO3, MnSiO3, CaSiO3, and MgSiO3 are

mentioned.

[0092] Moreover, an effect increases more by creating such metal acid chloride impalpable powder by the hydrothermal method or the oxalate thermal decomposition method. The material with which these were generated is because the configuration where particle size distribution gathered serves as a near form more nearly spherical than an indeterminate form. Condensation of a grain child with the larger BET specific surface area according [mean particle diameter] to smallness and nitrogen adsorption than 100m2/g is stronger than 0.02 micrometers, and dispersibility falls. The damage to the photo conductor by the grain child with the BET specific surface area smaller than 0.1m2/g according [mean particle diameter] to size and nitrogen adsorption increases from 4 micrometers.

[0093] As a synthesis method of the impalpable powder under these hydrothermal conditions, there are a hydrothermal oxidation style, a hydrothermal precipitation method, a hydrothermal crystallization method, a hydrothermal variational method, the hydrothermal crystallizing method, the hydrothermal hydrolyzing method, hydrothermal ATORIDA alligation, the hydrothermal mechanochemical method, etc. Preferably, they are a hydrothermal oxidation style, a hydrothermal precipitation method, a hydrothermal crystallization method, a hydrothermal variational method, and the hydrothermal hydrolyzing method.

[0094] Spherical impalpable powder with a fluidity sufficient [the impalpable powder compounded _ ... by this method] with narrow particle size distribution with little condensation is obtained. Therefore, when outside ****** processing is carried out at a toner, dispersibility is good and adheres to a toner at homogeneity. And since the configuration is spherical, an unnecessary blemish is not given to a photo conductor. Moreover, in order that moderate ** may show ** in cleaning, cleaning nature is raised without making coefficient of friction increase, and an effect is acquired by prevention of filming at the time of using the diameter[of a granule]—ized toner which added especially the fixing assistant. 0.1 – 5 weight section has the desirable addition of the metallic—oxide impalpable powder added by the toner outside and/or metal acid chloride impalpable powder to the toner parent 100 weight section. If smaller than 0.1, a function will not be demonstrated, but if larger than 5, moisture resistance will get worse.

[0095] It is desirable that 70-140 degrees C and peak temperature are [the specific gravity in 25 degrees C / the differences of 73 degrees C - 148 degrees C, peak temperature, and tangent melting point temperature] 20K or less in 1.05 or more and a differential scanning calorimetry as a polymer containing a fluorine for the tangent melting point temperature at the time of a temperature up (the intersection of the tangent of the start curve at the time of the endothermic initiation at the time of a temperature up and the tangent of the curve which tends toward the peak after starting is made

[0096] It is desirable more preferably that 75–135 degrees C and peak temperature are [the specific gravity in 25 degrees C / the differences of 78 degrees C – 143 degrees C, peak temperature, and tangent melting point temperature] 18K or less for 1.08 or more and the tangent melting point temperature at the time of a temperature up.

[0097] It is desirable that 78-132 degrees C and peak temperature are [the specific gravity in 25 degrees C / the differences of 81 degrees C - 140 degrees C, peak temperature, and tangent melting point temperature] 16K or less for 1.1 or more and the tangent melting point temperature at the time of a temperature up still more preferably.

[0098] If specific gravity is smaller than 1.05, a fluorine ratio will decrease and the offset-proof effect will fall.

[0099] If tangent melting point temperature is smaller than 70 degrees C, shelf life will get worse and it will lifting—come to be easy of heat condensation. Moreover, filming is produced in a photo conductor at a middle imprint object or a developing roller. If tangent melting point temperature is larger than 140 degrees C, while the offset—proof effect will fall, dispersibility falls and increase of the amount of waste toners and fogging increase.

[0100] If peak temperature is smaller than 73 degrees C, shelf life will get worse and it will lifting—come to be easy of heat condensation. Moreover, filming is produced in a photo conductor at a middle imprint object or a developing roller. If peak temperature is larger than 148 degrees C, while the offset—proof effect will fall, dispersibility falls and increase of the amount of waste

toners and fogging increase.

[0101] When the difference of peak temperature and tangent melting point temperature is larger than 20K, in order for many low temperature fusion components below peak temperature to contain, the dispersibility at the time of kneading falls and increase of the amount of waste toners and the increment in fogging are caused. Moreover, it becomes easy to produce filming in a photo conductor at a middle imprint object or a developing roller.

[0102] as the polymer containing a fluorine — the copolymer of an olefin and tetrafluoroethylene, the partial fluoridation, the jojoba oil that carried out the extreme fluoridation or a meadowfoam oil, and tetrafluoroethylene — and/or (** 5) (** 6), the copolymer with acrylic ester, the tetrafluoroethylene, and the olefin which are shown — and/or (** 5) (** 6), it is the material with which the acrylic ester copolymer shown suits. a simple substance — or you may mix and use it.

```
[0103]
[Formula 5]
CH2=C-R1
|
COO-R2
```

(121は水素原子又は炭素数3までの低級アルキル基。 1211年 - R2は炭素数16~25のアルキル基)

```
[0104]

[Formula 6]

CH2=C-R1

|

COO- (R3) -N- (R4)2
```

(R1は水素原子又は炭素数3までの低級アルキル基、 R3はCnH2n(D:1~5)、R4は炭素数1~5のアルキル基)

[0105] a meadowfoam oil and the original name — Lim Nunn Tess Alva is triglyceride which extracts the seed of the meadowfoam belonging to the department of FUUROU eye Lim Nunn Tess, squeezes, and is obtained. Many ray KOSEN acids are contained and erucic acid and its isomer are in the fatty acid of 22:1 including 20 or more C long chain fatty acid. Most unsaturated fatty acid is monoene acids, it is [whenever / partial saturation] low and oxidation stability is good.

[0106] Jojoba oil is a wax ester system wax of a partial saturation higher fatty acid and alcohol extracted from the fruit of a jojoba. As for the carbon number, C40 and C42 are almost the case. The slack wax obtained by squeezing is a liquid, and if it refines, it will become transparent and colorless.

[0107] The polyethylene wax, the polypropylene wax, and the chemical structure which have generally been used from the former differ from each other, and these fixing assistants have the characteristic outstanding effect.

[0108] The fluoridation of the fluoridation meadowfoam oil is carried out to a meadowfoam oil, and it considers an unsaturated bond as saturation association. Extreme or the thing which carried out the partial fluoridation is desirable.

[0109] The fluoridation of the fluoridation jojoba oil is carried out to jojoba oil, and it considers an unsaturated bond as saturation association. Extreme or the thing which carried out the partial fluoridation is desirable.

[0110] As an addition, 0.1 – 20 weight section is desirable to the toner 100 weight section. If smaller than the 0.1 weight section, the effect of fixable and offset-proof nature will not be acquired, but a technical problem arises in that storage stability will fall if larger than 20 weight sections, and grindabilitys, such as overgrinding.

[0111] moreover, the concomitant use with other components — being possible. For example, derivatives, such as higher fatty acids, such as polyolefine waxes, such as vegetable system

waxes, such as a cull UNABA wax, a candelilla wax, lanolin, haze wax, beeswax, an ozokerite, a ceresin, and a rice wax, polyethylene, and polypropylene, a fatty—acid amide, stearin acid, a palmitic acid, a lauric acid, aluminum stearate, barium stearate, zinc stearate, and palmitic—acid zinc, or a metal object of those, and ester, are possible also for one kind or the use combined two or more kinds. A fixing property improves more by using the cull UNABA wax especially whose melting point is 70–95 degrees C. 1 – 10 weight section of an addition is desirable. [0112] While acting on a fixing disposition as a fixing assistant and strengthening an adhesive property with paper with the toner containing these, the frictional resistance on the surface of an image in the paper is decreased, and the effect of suppressing the exfoliation from the paper of the toner by scratch, and raising fixable is acquired. Furthermore, to the color toner of which translucency is required, translucency can be raised more and coexistence with offset—proof nature can be aimed at.

[0113] Furthermore, polyester resin is used as binding resin of a toner, and stabilization of electrification nature is attained by making the acid number of the polyester resin or more into ten. Moreover, it becomes possible to also prevent toner condensation, and even if it uses it continuously for a long period of time, it becomes possible to prevent a photo conductor, a middle imprint object, and filming to a developing roller. It is because distribution of the fixing assistant in the time of kneading can be made better, and it is thought that it is effective in the ability to hold a charge on fixed level with the acid number of a positive electrification nature silica and resin. When smaller than 10, it is in the orientation for fogging to increase.

[0114] As for the acid number, 10–100 are desirable, and it is 15–80 more preferably. It is 20–50 still more preferably. If smaller than 10, the dispersibility of a fixing assistant will fall. If it becomes larger than 100, moisture resistance will fall.

[0115] The configuration whose ** high translucency and high color reproduction nature can be secured, fixing oil is not needed, but can also expand offset width of face even in a high temperature region more by using together with the polyester resin which possesses the fixed amount component of macromolecules to binding resin was created.

[0116] The polyester resin from which the binding resin used suitable for this gestalt is obtained according to a polycondensation with carboxylic-acid components, such as an alcoholic component, a carboxylic acid, carboxylate, and a carboxylic anhydride, is used suitably. [0117] As a divalent carboxylic acid or low-grade alkyl ester, aromatic series dibasic acids, such as aliphatic series partial saturation dibasic acids, such as aliphatic series dibasic acids, such as a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, and hexahydro phthalic anhydride, a maleic acid, a maleic anhydride, a fumaric acid, an itaconic acid, and a citraconic acid, and phthalic anhydride, a phthalic acid, a terephthalic acid, and isophthalic acid, and these methyl ester, ethyl ester, etc. can be illustrated. In this, aromatic series dibasic acids and those lowgrade alkyl ester, such as a phthalic acid, a terephthalic acid, and isophthalic acid, are desirable. [0118] As a carboxylic-acid component more than trivalent, 1,2,4-benzenetricarboxylic acid, 1, 2, 5-benzene tricarboxylic acid, 1 and 2, 4-cyclohexane tricarboxylic acid, 2, 5, 7-naphthalene tricarboxylic acid, 1 and 2, 4-naphthalene tricarboxylic acid, 1, 2, 4-butane tricarboxylic acid, 1 and 2, 5-hexa tricarboxylic acid, 1, a 3-dicarboxyl 2-MECHIRU 2-methylene KARUBOKI propane, Tetrapod (methylene carboxyl) methane, 1, 2 and 7, 8-octane tetracarboxylic acid, pyromellitic acid, en pole trimer acids and these acid anhydrides, alkyl (carbon numbers 1-12) ester, etc. are mentioned.

[0119] as dihydric alcohol — diols, such as ethylene glycol, 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, 1, 3-butylene glycol, 1, 4-butylene glycol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, a diethylene glycol, dipropylene glycol, the bisphenol A ethyleneoxide addition product, and the bisphenol A propylene oxide addition product, — it can be prodigal and triol, such as a serine, trimethylol propane, and trimethylolethane, and those mixture can be illustrated. In this, neopentyl glycol, a TOCHIMECHI roll propane, the bisphenol A ethyleneoxide addition product, and the bisphenol A propylene oxide addition product are desirable.

[0120] As an alcoholic component more than trivalent, they are a sorbitol, 1, 2 and 3, 6-hexane tetrol, 1, 4-sorbitan, pentaerythritol, dipentaerythritol, tripentaerythritol, 1 and 2, 4-butane triol, 1 and 2, 5-pentanetriol, glycerol, isobutane triol, and 2-methyl. – 1, 2, 4-butane triol,

trimethylolethane, trimethylol propane, 1 and 3, 5-trihydroxy methylbenzene, etc. are mentioned. [0121] A polymerization can use a well-known polycondensation, solution polycondensation, etc. A good toner can be obtained without spoiling the color of the color material of vinyl chloride-proof mat nature or a color toner by this.

[0122] As for the operating rate of a multiple-valued carboxylic acid and polyhydric alcohol, 0.8–1.4 are usually common at a rate (OH/COOH) of the number of hydroxyl groups to the number of carboxyl groups.

[0123] Moreover, in this gestalt, a charge control agent is blended with binding resin for the purpose of charge control of a toner. As a desirable material, the metal complex of a salicylic-acid metal complex and a benzilic-acid derivative and phenyl borate quarternary ammonium salt are used suitably. Zinc, nickel, copper, and chromium are suitable for a metal. 0.5 – 5 weight section of an addition is desirable to the binding resin 100 weight section. It is 3 – 4 weight section preferably [it is more desirable and] to 1 – 4 weight section and a pan.

[0124] As a pigment used for this gestalt, carbon black, iron black, graphite, Nigrosine, the metal complex of azo dye, the C.I. pigment yellow 1, 3, 74, and 97, the acetoacetic—acid aryl amide system monoazo yellow pigment of 98 grades, C. I. pigment yellow 12, 13, and 14, the acetoacetic—acid aryl amide system JISUAZO yellow pigment of 17 grades, C. — I. solvent yellow 19, 77, and 79, C.I. De Dis Perth Yellow 164, the C.I. pigment red 48, 49:1, and 53: — the red pigments of 1, 57, 57:1, 81 and 122, and 5 grades — C. I. solvent red 49, 52, and 58, the red color of 8 grades, the phthalocyanine of C.I. pig NENTO blue 15:3 grade, and the blue stain pigment of the derivative are blended by one sort or two kinds or more. 3 — 8 weight section of an addition is desirable to the binding resin 100 weight section.

[0125] Toner particle size is required more of diameter[of a granule]—izing, and more sharp particle—size—distribution—ization as a purpose of high—resolution—izing. Moreover, the relation between the particle size of a fixing assistant and the particle size of a toner added to a toner at this time has contributed to development nature, electrification nature, and filming nature. If a fixing assistant does not have the particle size in a fixed region to toner particle size, fault electrification occurs more notably, faults, such as toner condensation, an image concentration fall under damp, and photo conductor filming, do not arise, or offset—proof nature stops that is, acting effectively.

[0126] Therefore, it is necessary to set particle size distribution as the fixed set point. That is, when volume mean particle diameter of TP and a fixing assistant is set to FP for the volume mean particle diameter of a toner, FP/TP is 0.3 or more and is setting particle size as the range which fills 0.9 or less.

[0127] If it becomes smaller than 0.3, the offset-proof effect at the time of fixing will fall, and a non-offsetting temperature region will become narrow. If larger than 0.9, fault electrification will arise more notably and toner condensation and the image concentration fall under damp will arise.

[0128] Moreover, it is easy to carry out filming to a photo conductor with the load at the time of cleaning the non-imprinted toner which remains on a photo conductor at the time of an imprint, and comes to be. Moreover, contamination of a roller becomes severer in case a toner layer is formed in a thin layer on a developing roller. Moreover, by the fixing assistant desorbed from the toner becoming easy to remain in a non-imprinted toner in the waste toner recycle case, and returning this to development again, electrification is changed in a developer and that image quality is unmaintainable arises. Moreover, a toner carries out fault electrification by repetition use over a long period of time, and the fall of image concentration arises.

[0129] Furthermore, the volume mean particle diameter of a toner is 3-11 micrometers, and is 3-6 micrometers more preferably 3-9 micrometers. If larger than 11 micrometers, resolution will fall, if high definition is smaller than ***** and 3 micrometers, condensation of a toner will become strong and ground fogging will increase.

[0130] The volume mean particle diameter of a fixing assistant is 1–10 micrometers, and is 2–5 micrometers more preferably 2–8 micrometers.

[0131] Moreover, it is desirable that the coefficient of variation of the volume particle size distribution of a toner is [the coefficient of variation of 15 - 35% and number particle size

distribution] 20 – 40%. For the coefficient of variation of number particle size distribution, the coefficient of variation of volume particle size distribution is [the coefficient of variation of volume particle size distribution / the coefficient of variation of number particle size distribution] 20 – 30% 15 to 25% still more preferably 20 to 35% 15 to 30% more preferably. [0132] With coefficient of variation, the standard deviation in the particle size of a toner is broken by mean particle diameter. It carries out based on the particle diameter measured using the Coulter counter (coal tar company). Standard deviation is expressed with the square root of the value which divided the square of the difference from the average of each measured value when measuring n particle systems by (n-1).

[0133] That is, coefficient of variation is what carried out [bubble] breadth condition of particle size distribution, and the coefficient of variation of volume particle size distribution is productively difficult coefficient of variation, if the coefficient of variation of less than 15% or number particle size distribution becomes less than 20%, and it causes a cost rise. If the coefficient of variation of volume particle size distribution becomes [the coefficient of variation of size or number particle size distribution] larger than 40% from 35%, and particle size distribution serve as broadcloth, coherent [of a toner] will become strong and it will become easy to generate filming to a photo conductor.

[0134] When a toner is diameter of a granule —ized and distribution width of face is further made less than into constant value, in order to maintain a fluidity, it is necessary to add the plasticizer of a constant rate. Moreover, if the dispersibility in kneading is bad, a fluidity will also be affected, deterioration of image quality and waste toner recycle cannot be performed good, and imprint effectiveness falls, and formation of the uniform layer of the toner on a developing roller becomes difficult. Moreover, by the 2 component development method, miscibility with a carrier falls, it becomes unstable, electrification distribution becomes uneven, and toner concentration control causes deterioration of image quality. Therefore, the diameter of a granule —ized toner needs to add many silicas which can give a high fluidity.

[0135] Then, when a toner is diameter of a granule]-ized and distribution width of face by coefficient of variation is made less than into constant value, a property can be more suitably stabilized to the diameter toner of a granule by the binding resin of this configuration, and the fixing assistant.

[0136] Moreover, by the development method which homogeneity is made to regulate and carry out frictional electrification of the thin layer of a toner with the rigid body or an elastic blade on a development roll, and develops an electrostatic latent image, a development sleeve and a blade are made to pollute, nonuniformity arises in the stratification of a toner, and an image defect may be caused.

[0137] With this gestalt, imprint material is made to insert in between image support and a conductive elastic roller, and it is used by giving imprint bias voltage to said conductive elastic roller suitable for the electrophotography equipment possessing the toner imprint system which imprints the toner image on said image support to imprint material by electrostatic force. Since this is a contact imprint, the toner which adhered to the photo conductor surface in the condition of the reversed-polarity toner adhering to the photo conductor surface on which mechanical power other than electric force acts on an imprint, and should be imprinted essentially, and out of which it does not come not being imprinted, or not ****(ing) pollutes the imprint roller surface, and it may make a transfer paper rear face, as for this toner imprint system, pollute [toner].

[0138] Then, while being able to prevent offset nature in fixing which does not use oil by use of the compound which has the fluorine of this gestalt, by the positive electrification nature silica and addition of low resistance metallic-oxide impalpable powder, condensation of a toner is suppressed, fault electrification is prevented, stabilization of electrification nature is obtained, and while being able to prevent the inside omission at the time of an imprint, it becomes that it is possible in obtaining high imprint effectiveness. Moreover, generating of filming to a middle imprint object and a photo conductor can be prevented, and contamination by the unnecessary toner particle of a transfer paper can be prevented. Moreover, since the toner to the imprint roller surface and filming of a silica which separated can also be prevented, the image defect

produced when a toner and the silica which separated re-imprint from the imprint roller surface to the photo conductor surface can also be prevented. A property can be more suitably stabilized to the diameter toner of a granule.

[0139] Moreover, with this gestalt, it is used suitable for the electrophotography equipment possessing the waste toner recycle system which collects in a developer the toners which remained on image support after the imprint process, and is again used for a development process. In order that a waste toner may reuse in development, the toner by which fault electrification was carried out more will return to development, and it becomes the phenomenon in which change electrification by continuation repetition use and image concentration falls. Moreover, since it is easy to carry out toner condensation, it lifting—comes to be easy of blinding with a duct.

[0140] Moreover, the compound which has the fluorine which separated in response to the mechanical shock inside the duct which connects a cleaning machine, a cleaning machine, and a development counter while being collected from the cleaning machine by the development counter, and the development counter will be omitted, or filming will be produced on a photo conductor.

[0141] Then, while being able to prevent offset nature in fixing which does not use oil by use of the compound which has the fluorine of this gestalt Condensation of a toner is suppressed by the positive electrification nature silica and addition of low resistance metallic-oxide impalpable powder. Without starting blinding with a duct, fault electrification is prevented, even if stabilization of electrification nature is obtained and carries out continuation repeat use, also under low-humidity/temperature, it is stabilized and image concentration and fogging can be maintained, and it becomes possible to prevent filming on a photo conductor.

[0142] It is used suitable also for the 1 component developing—negatives method. The developing roller which consists of the feed roller, the silicon resin, or urethane resin which consists of urethane resin is contacted with the fixed amount (0.1–1mm) of interlocking, a toner is supplied to a developing roller from a feed roller, and it is used suitable for the developing—negatives method which carries out contact use of the doctor blade of rubber metallurgy group stainless steel of an elastic body, forms the thin layer of a toner, flows in one direction or impresses [alternating current] it in a photo conductor, contact, or non—contact, and forms a toner image on At this time, it is made to rotate in this direction and a feed roller and a developing roller consider peripheral speed of a developing roller and a feed roller as the configuration which carries out a developing roller early at a rate of 1:1 to 0.8:0.2. Moreover, the pressure welding of the developing roller is carried out to the photo conductor surface by the pressure of 9.8x102 to 9.8x104 (N/m2), and the electrostatic latent image on a photo conductor is developed. Moreover, the pressure welding of the elastic blade is carried out on a developing roller by the pressure of 5x103 to 5x105 (N/m2), and a toner layer is formed.

[0143] Furthermore, in order to control the amount of toner conveyances on the developing roller at the time of conveying the amount of supply of the toner supplied from a toner reservoir to up to a developing roller to a constant rate, the configuration which the feed roller of the shape of sponge which consists of urethane resin etc. is contacted to a developing roller, and possesses it is taken.

[0144] This is an effective means in order to regulate the amount of conveyances of a toner to a constant rate. However, although a part for a developing-roller round is developed by high concentration when the amount of conveyances of the toner on a developing roller falls during long-term continuous duty or a poor black image is taken, by the subsequent image, the solid imitation nature to which concentration falls rapidly, without conveying a toner may get worse on a developing roller. When the amount of electrifications of the toner on a developing roller was measured by the suction type, it turned out that the amount of electrifications is falling greatly. Therefore, although the cure which increases the quantity of a charge control agent or a silica, and raises the amount of electrifications was tried, image concentration became the direction to which it falls more at reverse. Moreover, in the toner which adds a fluorine content compound, the concentration fall arose more.

[0145] It is because the amount of electrifications of the toner of the feed roller section will

increase greatly if it furthermore pursues, that is, the amount of electrifications of a toner is not falling, the charge up of the fall of image concentration is carried out in the feed roller section before a developing roller is supplied and the serviceability from a feed roller to a developing roller declined. However, if a material presentation is changed so that electrification of a toner may be lowered, toner scattering of the development counter circumference will increase. Therefore, the configuration which can secure image concentration is needed, preventing scattering of a toner.

[0146] Then, while being able to prevent offset nature in fixing which does not use oil by use of

the compound which has the fluorine of this gestalt, by the positive electrification nature silica and addition of low resistance metallic-oxide impalpable powder, condensation of a toner was suppressed, fault electrification was prevented, and stabilization of electrification nature was obtained, and even if it carried out continuation repeat use, it found out that image concentration and fogging could be stabilized and maintained also under lowhumidity/temperature. This becomes possible [suppressing toner scattering by containing a toner parent and the external additive of reverse electrification nature] while suppressing fault electrification of the toner in a feed roller with the non-subtlety powder which has a positive electrification nature silica or low resistance, Furthermore the image concentration at the time of continuous duty can be stabilized, and poor imitation nature will also become good. [0147] Moreover, it becomes easy to generate welding heat condensation of a toner by ****** between a feed roller and a developing roller. Moreover, it produces and cheats out of a blemish on a developing roller, and it serves as an image noise and appears. Moreover, if the electrification nature of a toner is changed during long-term use, supply of the toner from a feed roller to a developing roller will become unstable, and an image concentration fall and fogging will be produced. Moreover, with a silicon resin roller, if in contact with the photo conductor, the impurity of silicone resin will adhere to a photo conductor, it will become photo conductor contamination, and a vertical reinforcement will be generated. Moreover, with the roller which used urethane resin, it becomes the cause of reducing the electrification nature of a toner low melting point materials, such as a wax, tending to adhere. The fixing assistant of a toner welds also to an elastic body blade, and a vertical reinforcement occurs in a toner layer. [0148] Then, while being able to prevent offset nature in fixing which does not use oil by use of the compound which has the fluorine of this gestalt, by the positive electrification nature silica and addition of low resistance metallic-oxide impalpable powder, condensation of a toner is suppressed and neither condensation nor welding is produced. Moreover, since homogeneity distribution of the compound which has a fluorine is carried out in a toner, stabilization of electrification is attained, and stabilization of an image can be attained, even if there is little generating of fogging and it uses it over a long period of time.

[0149] Moreover, multiple—times repeat activation of the primary imprint process of making the surface of an endless—like middle imprint object the toner image formed in the surface of image support contacting the surface of said image support, and making the surface concerned imprinting said toner image is carried out. Then, it is used suitable for the electrophotography equipment possessing the imprint system constituted so that the secondary imprint process of making imprint material carrying out the package imprint of the duplication imprint toner image formed in the surface of said middle imprint object of repeat activation of the multiple times of this primary imprint process might be performed. At this time, the pressure welding of a photo conductor and the middle imprint object is carried out by the pressure of 9.8×102 to 2×105 (N/m2), and the toner on a photo conductor is imprinted. Moreover, as for the toner image formed in the middle imprint body surface, an imprint member presses the surface of a middle imprint object through the recording paper by 5×103 to 2×105 (N/m2) pressure, and a toner is imprinted on record material.

[0150] Then, while being able to prevent offset nature in fixing which does not use oil by use of the compound which has the fluorine of this gestalt, by the positive electrification nature silica and addition of low resistance metallic-oxide impalpable powder, condensation of a toner is suppressed, fault electrification is prevented, stabilization of electrification nature is obtained, and while being able to prevent the inside omission at the time of an imprint, it becomes that it is

possible in obtaining high imprint effectiveness. Moreover, generating of filming to a middle imprint object and a photo conductor can be prevented, and contamination by the unnecessary toner particle of a transfer paper can be prevented. Moreover, since the toner to the imprint roller surface and filming of a silica which separated can also be prevented, the image defect produced when a toner and the silica which separated re-imprint from the imprint roller surface to the photo conductor surface can also be prevented. A property can be more suitably stabilized to the diameter toner of a granule.

[0151] Moreover, it consists of image formation unit groups which have arranged two or more movable image formation units which form the toner image of a color which was equipped with a development means to have the toner with which a color differs from the rotating photo conductor, respectively, and is different on said photo conductor, respectively in the shape of a circular ring. The whole image formation unit group is rotated and it is used suitable for the color electrophotography equipment which imprints in piles the toner image of a different color formed on the photo conductor, doubling a location on imprint material, and forms a color image. Since it is the configuration which the whole image formation unit rotates, it is cleaned from a photo conductor and the condition the waste toner which is distant from on a photo conductor carries out [a condition] repeat adhesion temporarily to a photo conductor again surely occurs. It becomes easy to generate filming to image support because the waste toner carries out repeat contact again with a photo conductor remarkably, and becomes the factor of a life fall of a photo conductor.

[0152] Moreover, when an image formation unit rotates, in order that a toner may move violently up and down, it is easy to generate ***** of the toner from a seal portion, therefore it is necessary to strengthen a seal with a seal portion more, and a welding phenomenon occurs, and it serves as a lump and causes an image noise of a black line and a white muscle. [0153] Moreover, the condition of always seceding from a developing roller temporarily occurs, and if the standup nature of a toner of electrification is bad in the early stages of development, it will cause ground fogging. It is in the orientation for electrification standup nature to get worse, in the toner in which the wax with which the maldistribution was unevenly distributed existed. [0154] Then, while being able to prevent offset nature in fixing which does not use oil by use of the compound which has the fluorine of this gestalt, by the positive electrification nature silica and addition of low resistance metallic-oxide impalpable powder, condensation of a toner is suppressed, fault electrification is prevented, stabilization of electrification nature is obtained, and the start of electrification can be done early, and fault electrification under lowhumidity/temperature can be prevented, and there is nothing in generating of ground fogging in early stages of development. Generating of filming and generating of welding can be prevented and it becomes possible to acquire the development property stabilized over a long period of

[0155] A toner is created through the production process of preliminary mixing processing, melting kneading processing, grinding classification processing, and outside ******.
[0156] Preliminary mixing processing is processing which carries out homogeneity distribution of binding resin and the additive which this should be made to distribute with the mixer possessing an impeller etc. As a mixer, a mixer with well-known super mixer (made in the Kawada factory), Henschel mixer (product made from the Mitsui Miike industry), PS mixer (Shinko Pantec make), rhe DIGE mixer, etc. is used.

[0157] And thermofusion kneading is performed by PCM30 (IKEGAI), coarse grinding of the obtained toner lump is carried out by a cutter mill etc., he is finely ground after that by jet mill grinding (for example, an IDS grinder, Japanese pneumatic industry) etc., a fines particle is further cut with an air-current type classifier if needed, and the toner particle (toner parent particle) of desired particle size distribution is obtained. Grinding by the mechanical cable type and a classification are also possible, and a KURIPU TRON grinder (Kawasaki Heavy Industries), a turbo mill (turbo industry), etc. which throw in and grind a toner to a minute opening with the roller which rotates to the fixed stator, for example are used for this. Income of the toner particle (toner parent particle) which has the volume mean particle diameter of the range of 3-6 micrometers by this classification processing is carried out.

[0158] Outside ***** is processing which mixes external additives, such as a silica, to the toner particle (toner parent particle) obtained by said classification. A mixer with well-known Henschel mixer, super mixer, etc. is used for this.

[0159] Next, an example explains this invention to details further.

[0160] The property of the binding resin used in the example is shown in (a table 1). Resin used the polyester resin which used the bisphenol A propyl oxide addition product, a terephthalic acid, trimellitic acid, and a succinic acid as the principal component, and used the resin into which the heat characteristic was changed according to a compounding ratio and polymerization conditions. AV shows the acid number of resin.

[0161]

[A table 1]

ES-1 0.32 6.40	PES-2 0.32 10.20	PES-3
6.40	10.20	E 70
		5.70
97.50	302.50	40.50
20.00	31.88	16.76
304.69	945.31	119.12
58.00	61.00	55.50
115.00	118.00	109.00
100.00	101.00	95.00
15	20	25
	20.00 804.69 58.00 115.00	20.00 31.88 804.69 945.31 58.00 61.00 115.00 118.00 100.00 101.00

[0162] Mnf — the number average molecular weight of binding resin, and Mwf — the weight average molecular weight of binding resin, and Wmf — the ratio of weight average molecular weight Mwf and number average molecular weight Mnf — Mwf/Mnf and Wzf — the ratio of the Z average molecular weight Mzf and number average molecular weight Mnf of binding resin --Mzf/Mnf is shown.

[0163] The property of the hydrophobic silica used in the example is shown in (a table 2). [0164]

[A table 2]

LA tab	IC 2]			
疎水性 シリカ	材料	BET値 (m²/g)	帯電量 (5分値) (μ C/g)	帯電量 (30分値) (μC/g)
SG1	アミノ変性シリコーンオイルで 処理されたシリカ	140	308	193
SG2	末端にシラノール基を持たせた ジメチルシリコーンオイル で処理されたシリカ	200	-480	-360
SG3	ジメチルシリコーンオイル で処理されたシリカ	80	-430	-155

[0165] The property of the low resistance metallic-oxide particle used in the example and metal acid chloride system impalpable powder is shown in (a table 3). [0166]

[A table 3]

第2外添削	材料	平均粒径 (μm)	BET値 (m²/g)
G-1	水熱合成法により作成された チタン酸パリウム	0.2	5.04
G-2	シュウ酸塩熱分解法により作成された ジルコン酸ストロンチウム	0.67	2.63
G-3	酸化チタン	0.2	6.5
G~4	酸化インジウム	0.1	10.5
G-5	酸化錫ーアンチモンで表面被覆 処理された酸化シリカ	0.04	83.2

[0167] The fluorine content compound (fixing assistant) used in the example and its differential scanning calorimetry (DSC property) are shown in (a table 4). The intersection of the tangent of the start curve at the time of the endothermic initiation at the time of a temperature up and the tangent of the curve which tends toward the peak after starting is made into tangent melting point temperature.

[0168]

[A table 4]

定着助剤		粒径 (µm)	比重 (g/cm³)	接線融 点温度 (°C)	ピ温度	融点温 度の差 (K)
W-1	ポリテトラフルオロエチレン ヒポリエチレンの共 堂合体	4	1.08	118	125.8	7.6
W-2	ホホバ油にフッ素極度添加	5.5	1.15	97.3	113	15.7
W-3	ポリテトラフルオロエチレン と、C16の長鎖アルキル基 有するアクリル酸エステル の共重合体	6	1.2	127	135	8
W-4	ポリテトラフルオロエチレン とポリエチレンの共 重合体	8	1.01	68.7	100.9	32.2

[0169] The toner material presentation used by this example is shown in (a table 5). 20 to 25%, the coefficient of variation of 3–6 micrometers and volume particle size distribution made the weighted mean particle size of each toner as an experiment so that the coefficient of variation of number particle size distribution might become 25 – 30%.

[0170]

[A table 5]

	42.24	電荷	定着				
トナー	結着 樹脂	制御剤				外添剤	
TM1	PES1	E84(3)	W1(6)	マゼンタ顔料(5)	SG1(1)	·	
TM2	PES2	Ť	W2(4)	1	SG1(0.8)	SG2(0.3)	
EMT	PES3	t	W3(8)	t	SG1(0.6)		G1(1)
TM4	PES3	Ť	W1(6)	t	SQ1(0.6)		G3(1.2)
TM5	PES3	Ť	W4(6)	T .		SG3(0.3)	
TY1	PES1	Ť	W1(6)	イエロー飼料(5)	SG1(1)		
TY2	PES2	Ť	W2(4)	t	SG1(0.8)	SG3(0.3)	G5(1)
TY3	PES3	T T	W3(8)	t	SG1(0.6)		G4(1.5)
TY4	PES3	Ť	W1(6)	1	SG1(0.6)		G3(2)
TY5	PES3	t	W4(6)	t		SG3(0.3)	
TC1	PES1	Ť	W1(8)	シアン額料(5)	SG1(1)		
TC2	PES2	t	W2(4)	t	SG1(0.8)	SG3(0.3)	
TC3	PES3	Ť	W3(8)	t	SG13(0.8)		G2(1)
TB1	PES1	t	W1(6)	CB(5)	SG1(1)		
TB2	PES2	Ť	W2(4)	t	SG1(0.8)		G2(1)
твз	PES3	Ť	W3(8)	1	SG1(0.6)	SG2(0.3)	
TB4	PES3	1	W4(6)	t		SG2(0.3)	

[0171] a pigment — respectively — every color — black — carbon black (CB) — in the Magenta pigment, the yellow pigment used the C.I. pigment yellow 180, and the cyanogen pigment used the phthalocyanine of the C.I. pig NENTO blue 15:3 for the C.I. pigment red 57:1. A charge control agent uses the ORIENT chemistry company make E84 (salicylic—acid zinc metal complex compound), and a loadings ratio shows the loadings (weight section) ratio to the binding resin 100 weight section in a parenthesis. A silica, a low resistance metallic—oxide particle, and metal acid chloride system impalpable powder show the loadings (weight section) to the toner parent 100 weight section.

[0172] Outside ***** was performed by 1kg of inputs in FM20B for impeller Z0S0 mold, rotational frequency 2000min-1, and processing-time 5 minutes.

[0173] (Example 1) <u>Drawing 1</u> is the cross section showing the configuration of the electrophotography equipment used by this example. This example equipment is the configuration which converted FP7750 (Matsushita Electric Co., Ltd. make) copying machine into reversal development, and added the waste toner recycle device.

[0174] 301 is an organic photo conductor and is the thing of a configuration of having carried out the laminating of the charge transportation layer which forms a charge generating layer for the powder of an oxo-titanium phthalocyanine by vacuum evaporation on the conductive base material of aluminum, and contains the mixture of polycarbonate resin (Mitsubishi Gas Chemical make Z-200), and a butadiene and a hydrazone on it one by one.

[0175] The corona-electrical-charging machine with which 302 is charged in minus in a photo conductor, the grid electrode with which 303 controls the electrification potential of a photo conductor, and 304 are signal light. For a development sleeve and 306, as for the magnet roll for carrier maintenance, and 308, a doctor blade and 307 are [305 / a carrier and 309] toners. The carrier blended methyl silicone resin, phenyl silicone resin, and butyl acrylate by 2:6:2, and they carried out the coat to the surface of a Mn-Mg ferrite particle. The volume resistivity of mean particle diameter is 1012-ohmcm in 40-60 micrometers. The toner used TB-1 indicated to a table 5, and 2 and 3.

[0176] It is a duct for the waste toner of the imprint remainder and 312 to return 310 for a voltage generator and 311 to a cleaning box, and for 313 return the waste toner 311 in the cleaning box 312 to a development production process. It is failed to write the toner of the

imprint remainder with a cleaning blade 314, and the waste toner 311 which was able to be temporarily collected in the cleaning box 312 is constituted so that it may be returned to a development production process by the duct 313.

[0177] 314 is the imprint roller which imprints the toner image on a photo conductor on paper, and it is set up so that the surface may contact the surface of a photo conductor 301. The imprint roller 314 is an elastic roller which prepared the conductive elastic member in the perimeter of the shaft which consists of a conductive metal. the thrust to a photo conductor 301 — per [imprint roller 314 1 (about 216mm) / 0] – 1.96×105 N/m2 — it is 4.9×103 to 9.8×104 Ns/m2 desirably. This was shrunken with the spring coefficient of the spring for carrying out the pressure welding of the imprint roller 314 to a photo conductor 301, and was measured from the product of an amount.

[0178] The contact width of face with a photo conductor 301 is about 0.5mm – 5mm. By the measuring method (measurement using not roller geometry but a block piece) of ASUKA C, the rubber degree of hardness of the imprint roller 314 is 80 or less degrees, and is 30 – 70 degrees desirably. If smaller than 30 degrees, imprint effectiveness will fall and the amount of waste toners will increase. If larger than 70 degrees, it will become easy to produce an omission during an imprint. For a ** reason, also in order to fully demonstrate the effect, the above-mentioned range is required of the toner which can be distributing the inner ** agent of this configuration to homogeneity.

[0179] The elastic roller 314 is resistance about inner-**(ing) lithium salt, such as Li20, around a shaft with a diameter of 6mm 107 The urethane elastomer of the fizz set to omega (an electrode is prepared in a shaft and the surface and impressed by both 500V) was used. As for resistance, it is desirable that it is in the range of 105-109ohm. If smaller than 105, imprint effectiveness will fall and the amount of waste toners will increase. If larger than 109, it will become easy to produce an omission during an imprint. For a ** reason, also in order to fully demonstrate the effect, the above-mentioned range is required of the toner which can be distributing the inner ** agent of this configuration to homogeneity.

[0180] The outer diameter of the imprint roller 213 whole was 16.4mm, and the degree of hardness was 40 degrees in ASUKA C. The imprint roller 314 was contacted to the photo conductor 301 by pressing the shaft of the imprint roller 314 with a metal spring. Thrust was abbreviation 9.8x104 N/m2. The elastic body which consists of other materials, such as CR rubber, NBR, Si rubber, and a fluororubber, besides the elastomer of the urethane of said fizz as an elastic body of a roller can also be used. And as a conductive grant agent for giving conductivity, other conductive material other than said lithium salt, such as carbon black, can also be used.

[0181] The inrush guide which consists of a conductive member to which 315 introduces a transfer paper into the imprint roller 314, and 316 are the conveyance guides which carried out pre-insulation of the surface of a conductive member. The inrush guide 315 and the conveyance guide 316 are grounded through direct or resistance. It is the voltage generating power supply in which carries out 317 at a transfer paper and 318 carries out voltage impression at the imprint roller 314.

[0182] The result of having performed the image test is shown in (a table 6). [0183]

[A table 6]

トナー	感光体上 フィルミング	画像濃度(ID)		カブリ	高湿下 放置での	低温下のID	
		初期	10万枚後		カブリ	初期	1千枚後
TB-1	未発生	1.33	1.32	0	0	1.30	1.29
TB-2	未発生	1.34	1.32	0	0	1.32	1.30
TB-3	未発生	1.32	1.32	0	0	1.30	1.30
TB-4	発生	1.42	1.22	×	×	1.38	1.10

[0184] Image evaluation was evaluated to the image concentration and the ground fogging after a torture test 100,000 sheets after [the early stages of image formation, and]. The ground fogging was judged in clear vision, and when it was level which is satisfactory practically, it was considered as success (O).

[0185] Then, it was left under highly humid, the image test of one omasum was performed, and the increment in fogging was seen. Since fogging would increase rapidly if toner concentration control becomes poor and becomes an exaggerated toner, the condition was observed. Furthermore, it is left under elevated—temperature damp in another experiment overnight, the image test of the Japanese 5 following omasums is performed, and the image concentration after 5 omasums is shown.

[0186] There were not turbulence of striping, spilling of a toner, and soiling on the back of paper of a poor imprint and paper, there was no inside omission of an alphabetic character etc., the solid black image was uniform and the with an image concentration of 1.3 or more high—concentration image was obtained. The ground fogging in the non-image section was not generated, either. Furthermore, when the long-term copy test of 100,000 sheets was performed, the copy image of the high concentration which does not have filming on the photo conductor surface and is equal compared with an early image, and lowlands fogging was obtained. Moreover, there is no generating of fogging under highly humid, and the concentration fall was not generated under elevated—temperature damp.

[0187] Fixable evaluation of the rate of fixing in the elevated-temperature offset nature and the high-speed machine (450 mm/s) in a low-speed machine (140mm/s in process speed) was performed to (a table 7). Observing the condensation condition of the toner after 50-degree-C 24-hour neglect by the storage stability test, problem nothing and x are practically problematic level without condensation in O practically.
[0188]

[A table 7]

トナーサンプル	高温オフセット	定着率
TB-1	200℃まで未発生	8696
TB-2	200℃まで未発生	84%
TB-3	210℃まで未発生	8896
TB-4	175℃まで未発生	8496

[0189] With regards to process speed, the peripheral velocity of a photo conductor is shown in the copy throughput per time amount of a machine. The bearer rate of a copying paper is decided by peripheral velocity of a photo conductor.

[0190] The copying paper of 80 g/m2 paper (Igepa) was used, and the rate of fixing scraped 10 ****s of the patches of image concentration 1.0**0.2 for every train with the 500g (phi36mm) weight around which BEMCOT (trademark by Asahi Chemical Co., Ltd.) was wound, measured the image concentration before and behind a scratch with the Macbeth reflection density plan, and defined it by the rate of change.

[0191] In the rate of fixing, offset nature made 180 degrees C or more success level 80% or

[0192] The elevated-temperature offset nature in a low speed and the rate of fixing in high speed were able to show the good property, and were able to share-ize the high-speed machine and the low-speed machine with one toner.

[0193] (Example 2) <u>Drawing 2</u> is the cross section showing the configuration of the electrophotography equipment for full color image formation used by this example. In <u>drawing 2</u>, 1 is ***** of a color electro photographic printer, and the right end—face side in drawing is a front face. 1A is a front—face board of a printer, and this front board 1A is lifting closing actuation freedom like derrick—down aperture actuation and a continuous line display to printer

***** 1 like a dotted line display centering on hinge shaft 1B by the side of the lower side. The printer interior check maintenance at the time of attachment-and-detachment actuation and the paper jam of the middle imprint belt unit [/ in a printer] 2 etc. is performed by pushing down and opening front board 1A and releasing the interior of a printer greatly. Attachment-anddetachment actuation of this middle imprint belt unit 2 is designed so that it may become perpendicularly to the direction of an axis-of-rotation bus-bar of a photo conductor. [0194] The configuration of the middle imprint belt unit 2 is shown in drawing 3. The middle imprint belt unit 2 to unit housing 2a The middle imprint belt 3, the 1st imprint roller 4 which consists of a conductive elastic body, the 2nd imprint roller 5 which consists of an aluminum roller, the tension roller 6 which adjusts the tension of the middle imprint belt 3, the belt-cleaner roller 7 which cleans the toner image which remained on the middle imprint belt 3, The scraper 8 which fails to write the toner collected on the cleaner roller 7, and the position transducer 10 which detects the location of the ***** waste toner reservoirs 9a and 9b and the middle imprint belt 3 for the collected toner are connoted. Front-face board of printer 1A can be pushed down like a dotted line, this middle imprint belt unit 2 can open it, and it can detach and attach freely to the predetermined stowage in printer ***** 1 as shown in drawing 2. [0195] Into insulating resin, the middle imprint belt 3 kneads a conductive filler, and with an extruder, it is film-ized and is used for it. In this example, what added and film-ized the conductive carbon (for example, KETCHIEN black) 5 weight section as insulating resin in the polycarbonate resin (for example, Mitsubishi Gas Chemical make, you pyrone Z300) 95 weight section was used. Moreover, the coat of the fluororesin was carried out to the surface. The thickness of a film is about 350 micrometers and resistance is about 107 to 109 ohm-cm. What kneaded the conductive filler to polycarbonate resin as a middle imprint belt 3, and film-ized this here is used because the slack by long-term use of the middle imprint belt 3 and are recording of a charge can be prevented effectively, and the coat of the surface is carried out with fluororesin, because toner filming to the middle imprint belt surface by long-term use can be prevented effectively.

[0196] This middle imprint belt 3 is consisted of a film which used the urethane of half-conductivity of the shape of an endless belt with a thickness of 100 micrometers as the base material, and it constitutes movable in winding and the direction of an arrow head in the 1st imprint roller 4, the 2nd imprint roller 5, and tension roller 6 which fabricated the urethane foam which carried out low resistance processing so that it might have resistance of 106 – 108 ohm—cm around. length (62mm) a little with the perimeter of the middle imprint belt 3 longer here than the one half of the perimeter of the photo conductor drum (diameter of 30mm) later mentioned to the length (298mm) of the longitudinal direction of A4 form which is the maximum paper size – a leg — it is set as 360mm the bottom.

[0197] When the main part of a printer is equipped with the middle imprint belt unit 2 The pressure welding of the 1st imprint roller 4 is carried out to a photo conductor 11 (it illustrates to drawing 3) by the force of about 9.8x104 (N/m2) through the middle imprint belt 3. Moreover, the 2nd imprint roller 5 A pressure welding is carried out to the above-mentioned 1st imprint roller 4 and the 3rd imprint roller 12 (it illustrates to drawing 3) of the same configuration through the middle imprint belt 3. this 3rd imprint roller 12 — the middle imprint belt 3 — a follower — it constitutes pivotable.

[0198] The cleaner roller 7 is a roller of the belt-cleaner section which cleans the middle imprint belt 3. This is the configuration of impressing the alternating voltage which attracts a toner electrostatic to a metallic roller. In addition, this cleaner roller 7 may be the conductive fur brush which impressed a rubber blade and voltage.

[0199] In drawing 2, image formation unit 17Bk which carried out black, cyanogen, a Magenta, and 4 sets of fanning for each colors of Hierro in the center of a printer, and 17Y, 17M and 17C constitute the image formation unit group 18, and as shown in drawing, they are arranged in the shape of a circular ring, each — image formation unit 17Bk, and 17Y, 17M and 17C can open printer upper surface board 1C focusing on hinge shaft 1D, and it can be freely detached and attached to the position of the image formation unit group 18. By being equipped in a printer at normal, the mechanical drive network and electrical circuit network by the side of both by the

side of an image formation unit and a printer join together through a mutual coupling member (un-illustrating), and unifies mechanically and electrically image formation unit 17Bk, and 17Y, 17M and 17C.

[0200] Image formation unit 17Bk arranged in the shape of a circular ring, and 17C, 17M and 17Y are supported by the base material (not shown), are driven on the migration motor 19 which is a migration means as a whole, and are constituted possible [a rotation] around the cylinder-like shaft 20 which is fixed and does not rotate. Each image formation unit can be located in the image formation location 21 which countered the 2nd imprint roller 4 which supports the middle imprint belt 3 of the sequential above-mentioned by rotation. The image formation location 21 is also an exposure location by the signal light 22.

[0201] each — since image formation unit 17Bk, and 17C, 17M and 17Y consist of the respectively same configuration member except for the developer put into inside, they explain image formation unit 17Bk for black in order to simplify explanation, and omit about explanation of the unit for other colors.

[0202] 35 is the laser beam scanner section arranged in the bottom in printer ******* 1, and consists of the semiconductor laser which is not illustrated, scanner motor 35a, polygon mirror 35b, lens system 35c, etc. The pixel laser signal light 22 corresponding to the time series electrical—and—electric—equipment pixel signal of the image information from this laser beam scanner section 35 It passes along the optical—path window 36 formed between image formation unit 17Bk and 17Y. Incidence is carried out to the mirror 38 to which it was fixed within the shaft 20 through the aperture 37 which was able to be opened in some shafts 20. It advances almost horizontally in image formation unit 17Bk from the exposure aperture 25 of image formation unit 17Bk which is reflected and is in the image formation location 21. Incidence is carried out to the exposure section of the left lateral of a photo conductor 11 through the path between the developer reservoirs 26 and cleaners 34 which are arranged up and down in the image formation unit, and scan exposure is carried out in the direction of a bus—bar.

[0203] Since the optical path from the optical-path window 36 to a mirror 38 uses the crevice between the units of neighboring image formation unit 17Bk(s) and 17Y, there is almost no space which becomes useless in the image formation unit group 18 here. Moreover, since the mirror 38 is formed in the center section of the image formation unit group 18, it can be constituted from a fixed single mirror and is a configuration with simply easy alignment etc.

[0204] 12 is the 3rd imprint roller arranged above the paper feed roller 39 by the inside of front-face board of printer 1A, and the form conveyance way is formed in the nip section of the middle imprint belt 3 and the 3rd imprint roller 12 by which the pressure welding was carried out so that a form may be sent with the paper feed roller 39 formed in the lower part of front-face board of printer 1A.

[0205] 40 is the sheet paper cassette which the method of outside was made to project and was prepared in the lower side side of front—face board of printer 1A, and can set two or more papers S to coincidence. The paper discharge roller pair to which 41a and 41b arranged in the paper outlet side of fixing roller pair 42a and 42b a paper conveyance timing roller, the fixing roller pair by which 42a and 42b were prepared in the inside upper part of a printer, the paper guide plate which prepared 43 between the 3rd imprint roller 12, and fixing roller pair 42a and 42b, and 44a and 44b, and 47 are the cleaning rollers of fixing roller 42a.

[0206] A fixing assembly serves as a heating roller which consists of the hollow roller and elastic layer which consist of the aluminum or stainless steel RENSU which has a heating means inside, and a fluororesin tube from a pressurization roller. The fluororesin tube of the outermost layer has the desirable tube with which thickness is chosen from the copolymer of 1–100 micrometers, polytetrafluoroethylene, tetrafluoroethylene, and perfluoroalkyl vinyl ether, or the copolymer of tetrafluoroethylene and hexafluoro ethylene. An elastic layer has silicone rubber, a fluororubber, a fluorosilicone rubber, and desirable ethylene propylene rubber. The rubber degree of hardness by JIS is 10 – 70 degrees, and the degree of hardness of an elastic layer is pressurized by the pressure of 4.9x104 – 1.96x106 N/m2 with a pressurization roller. In this example, the fluororesin tube and rubber degree of hardness of polytetrafluoroethylene whose thickness is 50 micrometers consist of silicone rubber 70 degrees, and are pressurized by the pressure of

1.47x104 N/m2. Fixing oil, such as silicone oil, is not using it.

[0207] each — the waste toner reservoir is prepared in image formation unit 17Bk, 17C, 17M and 17Y, and the middle imprint belt unit 2.

[0208] Hereafter, actuation is explained.

[0209] At first, the image formation unit group 18 has black image formation unit 17Bk in the image formation location 21, as shown in drawing 2. At this time, the photo conductor 11 is carrying out opposite contact through the middle imprint belt 3 at the 1st imprint roller 4. [0210] A black signal light is inputted into image formation unit 17Bk by the laser beam scanner section 35 according to an image formation production process, and image formation by the black toner is performed. At this time, the speed (60 mm/s equal to the peripheral speed of a photo conductor) of the image formation of image formation unit 17Bk and the passing speed of the middle imprint belt 3 are set up so that it may become the same, it is an operation of the 1st imprint roller 4, and a black toner image is imprinted by the middle imprint belt 3 at image formation and coincidence. At this time, the direct current voltage of +1kV was impressed to the 1st imprint roller. Immediately after all black toner images finish imprinting, the whole drives image formation unit 17Bk, and 17C, 17M and 17Y on the migration motor 19 as an image formation unit group 18, they rotate in the direction of an arrow head in drawing, and stop at the location where it rotated 90 degrees exactly and image formation unit 17C arrived at the image.... formation location 21. Since the portions of toner hoppers 26 other than the photo conductor of an image formation unit or a cleaner 34 are located inside the rotation circle at photo conductor 11 tip in the meantime, the middle imprint belt 3 does not contact an image formation unit. [0211] Like the front after image formation unit 17C's arriving at the image formation location 21, shortly, the laser beam scanner section 35 inputs the signal light 22 into image formation unit 17C by the signal of cyanogen, and formation and an imprint of cyanogen of a toner image are performed. By this time, the middle imprint belt 3 will make one revolution, and the write-in timing of the signal light of cyanogen is controlled so that the toner image of the following cyanogen agrees in location in the toner image of the black imprinted before. In the meantime, the 3rd imprint roller 12 and the cleaner roller 7 have separated a few from the middle imprint belt 3, and they are constituted so that the toner image on an imprint belt may not be disturbed. [0212] It carried out also about a Magenta and Hierro, the toner image of four colors agreed in location on the middle imprint belt 3, the same actuation as the above was repeated, and the color image was formed. The package imprint of the toner image of four colors is carried out in an operation of the 3rd imprint roller 12 after the imprint of the last Hierro toner image at the form which doubles timing and is sent from a sheet paper cassette 40. At this time, the 2nd imprint roller 5 was grounded and impressed the direct current voltage of +1.5kV to the 3rd imprint roller 12. Fixing roller pair 42a and 42b were fixed to the toner image imprinted by the form. The form was discharged out of equipment through discharge roller pair 44a and 44b after that. The toner of the imprint remainder which remained on the middle imprint belt 3 was cleaned in the operation of the cleaner roller 7, and the next image formation was equipped with it. [0213] Next, the actuation at the time of monochrome mode is explained. The image formation unit of a predetermined color moves to the image formation location 21 first at the time of monochrome mode. Next, the image formation of a predetermined color and the imprint to the middle imprint belt 3 were performed like the front, and it imprinted in the form shortly sent from a sheet paper cassette 40 with the following 3rd imprint roller 12 continuing as it is after an imprint, and was established as it is.

[0214] In addition, with this equipment, the image formation unit of structure using the developing-negatives method conventional as structure of an image formation unit can also be used.

[0215] The result of having performed image **** is shown in (a table 8) with the electrophotography equipment of $\underline{\text{drawing 2}}$.

[0216]

[A table 8]

トナー	感光体上 フィルミング	四像濃度(ID)			高湿下 放置後	低温低	低温低温下のID	
		初期	テスト後		カラリ	初期	5千枚後	抜け
TM1	未発生	1.44	1.39	0	0	1.40	1.34	なし
TM2	未発生	1.40	1.36	0	0	1.36	1.33	なし
тмз	未発生	1.38	1.34	0	0	1.35	1.32	なし
TM4	未発生	1.42	1.40	0	0	1.39	1.34	なし
TM5	発生	1.46	1.18	×	×	1.44	1.10	発生
TY1	未発生	1.38	1.34	0	0	1.36	1.34	なし
TY2	未発生	1.40	1.37	0	0	1.38	1.36	なし
TY3	未発生	1.40	1.38	0	0	1.38	1.37	なし
TY4	未発生	1.44	1.40	0	0	1.40	1.36	なし
TY5	発生	1.48	1.20	×	×	1.43	1.14	発生
TC1	未発生	1.42	1.38	0	0	1.38	1.36	なし
TC2	未発生	1.35	1.33	0	0	1.34	1.32	なし
TC3	未発生	1.39	1.36	0	0	1.38	1.35	なし
TB1	未発生	1.40	1.37	0	0	1.34	1.31	なし
TB2	未発生	1.38	1.34	0	0	1.32	1.30	なし
TB3	未発生	1.42	1.38	0	0	1.34	1.32	なし
TB4	発生	1.42	1.22	×	×	1.40	1.16	発生

[0217] When this electrophotography equipment performed image **** using the toner manufactured as mentioned above, there are not turbulence of striping, spilling of a toner, an inside omission of an alphabetic character, etc., the solid black image was uniform, the image also reproducing 16 streaks/mm of very high resolution high definition was obtained, and the with an image concentration of 1.3 or more high-concentration image was obtained. Moreover, the ground fogging of the non-image section was not generated, either. Furthermore, also in the long-term torture test of 10,000 sheets, the fluidity and the property in which change was stabilized by image concentration few were shown. Moreover, also in the imprint, the inside omission was level which is satisfactory practically, and imprint effectiveness was 90%. Moreover, filming of the toner to a photo conductor and a middle imprint belt was also the level which is satisfactory practically. However, the omission occurred during filming of a photo conductor, or an imprint, and the toner of TM-5, TY-5, and TB-4 also generated many fogging. [0218] Next (table 9), the offset nature in an elevated temperature was estimated as the permeability when fixing a two or more coating weight 0.4 g/cm solid image to an OHP form by the fixing assembly which does not apply oil at 170 degrees C. Process speed was 100 mm/s, and permeability is a spectrophotometer U-3200 (Hitachi), and measured the permeability of 700nm light. The result of fixable, offset-proof nature, and conservation stability is shown. [0219] [A table 9]

2004/01/29

トナー	透過率 (%)	オフセット未発生温度域 (℃)	貯蔵安定性テスト
TM1	88.5	130-200	0
TM2	86	130-200	0
ТМЗ	90.2	130-210	0
TM4	87.2	140-200	0
TM5	88	130-170	×
TYI	89.5	130~200	0
TY2	87.2	130-190	0
TY3	90.5	130-205	0
TY4	88.9	130-200	0
TY5	86.4	130-160	×
TC1	88.4	130-210	0
TC2	84.6	130-200	0
TC3	90.8	130-210	0

[0220] Fixable [good] was shown in the fixing roller with which OHP translucency shows 80% or more, and non-offsetting temperature width of face does not use 40-60K, and oil, either. Moreover, most condensation was not seen in 50 degrees C and the conservation stability of 24 hours. However, the lump arose by the storage stability test, and the toner of TM-5 and TY-5 brought a result also with a narrow non-offsetting temperature region.

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, it becomes possible by using a specific fluorine content polymer as a fixing assistant to realize oilless fixing which coexistence of high translucency and offset-proof nature is achieved, and does not carry out oil spreading.

[0222] Furthermore, the hydrophobic silica of the positive electrification nature of a toner parent and reverse electrification is **(ed) outside. By furthermore using a negative electrification nature silica, low resistance metallic—oxide impalpable powder, and a metal acid chloride system particle for a hydrophobic silica, mixing The toner condensation seen with the toner which carried out fluorine content polymer combination, the image concentration fall by fault electrification by long—term continuous duty, Fogging under low—humidity/temperature can be prevented, the dispersibility of a fixing assistant is raised, it has uniform electrification distribution, and it becomes possible to continue outputting the image property stabilized even if it used it over a long period of time.

[0223] Moreover, even if it uses it for the 1 component developing-negatives method of a contact process again, neither the heat welding of a toner nor condensation is produced, but the stable development nature can be maintained.

[0224] Moreover, the inside omission at the time of an imprint and spilling are prevented by the conductive elastic roller and the electrophotography method using a middle imprint object, and it becomes possible to acquire high imprint effectiveness.

[0225] Moreover, also in the long-term use under highly humid, filming of a photo conductor and a middle imprint object can be prevented.

[0226] Moreover, even if it recycles a waste toner, there are not the amount of electrifications of a developer and a fluid fall, an aggregate is not produced, but reinforcement is attained, recycle development is enabled, and the re-activity of earth environmental pollution prevention and a resource can be enabled.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The cross section showing the configuration of the electrophotography equipment used in the example of this invention

[Drawing 2] The cross section showing the configuration of the electrophotography equipment used in the example of this invention

[Drawing 3] The cross section showing the configuration of the middle imprint belt unit used in the example of this invention

[Drawing 4] The cross section showing the configuration of the development unit used in the example of this invention

[Description of Notations]

- 2 Middle Imprint Belt Unit
- 3 Middle Imprint Belt
- 4 1st Imprint Roller
- 5 2nd Imprint Roller
- 6 Tension Roller
- 11 Photo Conductor
- 12 3rd Imprint Roller
- 17Bk(s), 17C, 17M, 17Y Image formation unit
- 18 Image Formation Unit Group
- 21 Image Formation Location
- 22 Laser Signal Light
- 35 Laser Beam Scanner Section
- 38 Mirror
- 308 Carrier
- 305 Development Sleeve
- 306 Doctor Blade
- 307 Magnet Roll
- 314 Cleaning Blade
- 312 Cleaning Box
- 311 Waste Toner
- 313 Waste Toner Duct

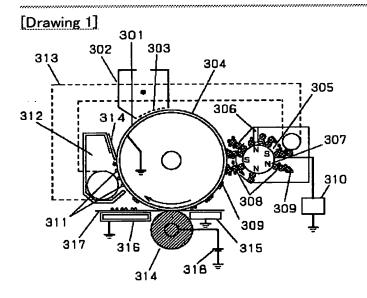
[Translation done.]

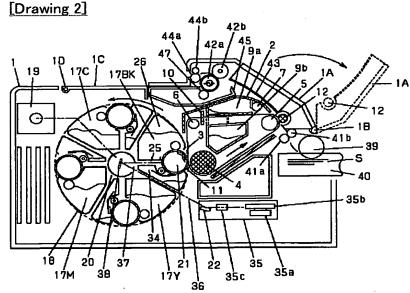
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

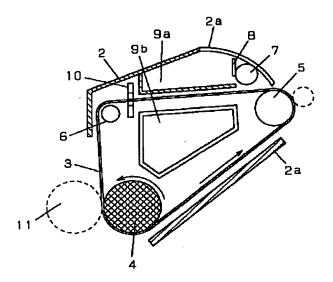
- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

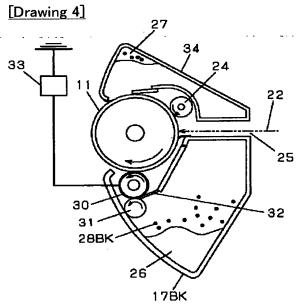
DRAWINGS





[Drawing 3]





[Translation done.]

ধ 罪 华 噩 ধ (12) (19) 日本国格許庁 (JP)

3 糍

特開平10-171156 (11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成10年(1998)6月26日

384 325 80/6 G 0 3 G **被别的中** 9/08 (51) Int.Cl. G03G

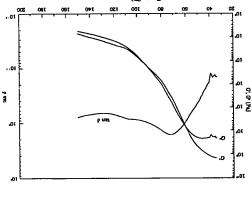
全36月) 客査請求 未請求 請求項の数42 〇L

(21) 出版番号	存属平9-277 160	(71) 出国人 000001007	000001007
			キヤノン株式会社
(22) 出版日	平成9年(1997)10月9日		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(72) 発明者	松永 路
(31)優先権主强器号 特顯平8-268299	特展平8-268299		東京都大田区下九子3丁目30番2号キヤノ
(32)優先日	日 6 日 901 (9661) 8 本		ン株式会社内
(33) 優先權主張國	日本(JP)	(72) 架明卷	並 丁原
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
÷			ン株式会社内
		(72) 発明者	大野 学
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
			ン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 丸島 億一

(54) [発明の名称] 静電荷像現像用トナー及び回像形成方法

性,耐ブロッキング性ともに良好である静電荷像現像用 [課題] - 転写紙によらず低温定着性。耐オフセット トナーを協供すること。

【解決手段】 結着樹脂,着色剤及びワックスを含有し ている静電荷像現像用トナーは、(a)損失弾性率と貯 破弾性型の比 (C' / /C' = tan b) が 1.0とな る温度が55~10℃の温度領域に存在し、そのときの (G' 110) と貯蔵弾性率 (G' 140) の比 (G' 110 在40/~500 | 700 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 | 10/2 海柱母が1.5×108Pa以下であり、(b) 貯藏容 C' 100) が50~250であり。(e) 貯蔵学性率 /G′ ₁₄₀)が2~20である静電荷像現像用トナー。 G, 20) が1. 5~5. 0でわり、(c) 野瀬海柱野 (C′70) と野瀬埼柱母 (C′100)の比 (C′70/ (C, 20) と貯蔵容性路 (G, 60) との比 (G, 50/ fu) が3~20であり、 (d) 貯蔵容性学 છં



【請求項1】 結着樹脂、着色剤及びワックスを含有し **にいる静電荷像現像用トナーにおいて、**

n 8) が1. 0となる温度が55~70℃の温度領域に 存在し、かつ、そのときの弾性率が1.5×10⁸ Pa (a) 損失弾性率と貯蔵弾性率の比 (G" /G' = t a

(b) 温度40℃における貯蔵弾性率 (G′₄₀) と温度 50℃における貯蔵弾性率 (G′₅₀)の比 (G′₄₀/

(c) 貯蔵弾性率 (G' 50) と温度 6 0 C における貯蔵 容性學(G'60)との比(G'50/G'60)が3~20 G' 50) 11. 5~5. 0739.

100℃における貯蔵弾性率 (G' 100)の比 (G' 70 (d) 温度70 %における貯蔵弾性卒 (G^{\prime}_{-70}) と温度 /G' 100) が50~250であり、

(G′110 /G′140) が2~20であることを特徴と (e) 温度110℃における貯蔵資性率(G'₁₁₀)と 温度 1 4 0 ℃における貯蔵弾性率 (G' 140)の比 する静電荷像現像用トナー。

[請求項2] 数トナーは、比 (G* /G') が1.0 きの弾性略が1×10⁷ Pa~1. 3×10⁸ Paであ となる温度が58~68℃の温度領域に存在し、そのと ることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用ト

ることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用ト [請求項3] 数トナーは、比 (G" /G') が1.0 となる温度が59~65℃の温度領域に存在し、そのと きの弾性Φが3×10⁷ Pa~1.0×10⁸ Paであ

౭

[請求項5] 数トナーは、数貯蔵学性率 (G' 40) と [耐水道4] 数トナーは、数貯蔵弾性帯 (G, 40)と 1. 8~4. 0であることを特徴とする請求項1乃至3 数貯蔵弾性率 (G′50) との比 (G′40∕G′50) が のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

2.0~3.5であることを特徴とする請求項1乃至3 核貯蔵弾性率 (G′50) との比 (G′40/G′50) が のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

[請求項6] 数トナーは、数貯蔵弾性母 (G, 50)と 数貯蔵資性母 (G, 60) との比 (G, 20/G, 60) が4 ~15であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれ かに記載の静電荷像現像用トナー。

【静水項7】 抜トナーは、数貯蔵弾性平(G′50)と 核貯蔵資料率 (G′60) との比 (G′50/G′60) が5 [請求項8] 数トナーは、数貯蔵弾性率 (G'70)と ~10であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれ かに記載の静電荷像現像用トナー。

が60~240であることを特徴とする請求項1乃至7

数貯蔵弾柱母(G'100)との比(G'70/G'100)

特別平10−171156

8

[請求項9] 数トナーは、数貯蔵弾性型 (G'70) と が10~220であることを特徴とする請求項1乃至7 数貯蔵弾性母(G′₁₀₀)との比(G′₇₀/G′ のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

散とする請求項1乃至11のいずれかに配載の静電荷像 G' 140) が2. 5~18であることを特徴とする詩水 ユニット及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーユニ ットを有するブロック共重合体を含有していることを特 G' 140) が3~15であることを特徴とする請求項1 【請求項12】 「鮫結着樹脂は、芳香族ピニルモノマー 項1乃至9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 【諸宋項11】 数トナーは、数貯蔵弾性母 (G' 乃至9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 【謝水項10】 飯トナーは、飯貯蔵弾性草 (G/ 110)と該貯蔵弾性容(G′140)との比(G′ 110)と紋貯蔵弾性率 (G′ 140)との比 (G′ 2

対して10重量%以上、紋結着前脂に含有されているこ とを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載の静 電荷像現像用トナー。 .8

現像用トナー。

キサイド基の開裂反応が起る10時間半減温度の差が5 **で以上であるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温** 度を5℃以上変えてラジカル蛋合に合成されたものであ 【請求項14】 数ブロック共亀合体は、芳香族ピニル モノマー及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーをパ **ーオキサイド甚を分子内に2個以上有し、各々のパーオ** ることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載

【請求項15】 結落樹脂は、芳香族ピニルモノマー及 ぴ (メタ) アクリル酸エステルモノマーを下記化学式 (1), (2), (3) 又は(4) の静電荷像現像用トナー。

R-00-C-R-C-00-R [<u>外</u>1]

3 R-00-R-00-R ම € -{R,-00-C-R,-C-00-R,}

\$

R8, R9, R10, R11及びR12は、炭紫数2~30の 直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭素数6~2 0のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に し、mは1~20の整数を扱わす。] で示されるラジカ ル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上変えて ラジカル重合して合成された共宜合体を含有しているこ 異なっていてもよい。 k, nは2~50の헖数を扱わ (式中、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, ಬ

とを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載の静

[諸水項16] 数柘着柏脂は、(i) 芳香族ピニルモ リル酸エステルモノマーを重量比で20:1~1:1で 1 マー単独または芳香族ピニルモノマーと(メタ)アク 侃合したモノマー混合物と、下配化学式(1), (2), (3), 又は(4)

R₁ - 00 - C - R₂ - C - 00 - R₂ [本2]

3 8 8

R-00-R-00-R

(R, -00 - C - R, - C -00 - R,

3

(式中、R₁ , R₂ , R₃ , R₄ , R₅ , R₆ , R₁ , R₈ , R₉ , R₁₀, R₁₁及びR₁₂は、放業数2~30の 0のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に し、mは1~20の監教を張わす。」で張わされるラジ カル重合開始剤を含むモノマー組成物を50~120℃ 直鎖、分岐または環状のアルキル甚または炭素数6~2 **異なっていてもよい。 k,nは2~50の敷敷を扱わ** で重合反応を行なう第1の重合反応工程:

する少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程 は芳香族ピニルモノマーと(メタ)アクリル歓エステル - 混合物を再度添加して第1の重合反応よりも5℃以上 する請求項1乃至14のいずれかに記載の静電荷像現像 (ii) (メタ)アクリル酸エステルモノマー単独また モノマーを低曲比で1:20~1:1で限台したモノマ **高い温度で重合反応を行なう第2の重合反応工程:を有** を経て合成された共重合体を含有していることを特徴と

20~1:1で傑合したモノマー混合物と、下記化学式 (請求項17) 版結着樹脂は、(i) (メタ) アクリ と(メタ)アクリル酸エステルモノマーを簠曲比で1; **ラ酸コステクモノター単領まれは芳香族アニグモノドー** (1), (2), (3), X.‡ (4)

o≕n 5 0≕n 8 ... 8 [43]

R-00-R-00-R

3 ම 4R, -00 - C - R - C -00 - R)

3 -(C - R. - C - (R. - 0)-C - R. : - C - 00)-

し、mは1~20の監数を表わす。) で表わされるラジ 0のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に カル重合開始剤を含むモノマー組成物を50~120℃ 異なっていてもよい。k, nは2~50の監数を扱わ で重合反応する工程;

少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程を経 モノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量 比で20:1~1:1で混合したモノマー混合物を再度 称加して温度55℃以上で重合反応する工程;からなる て合成された共宜合体を含有していることを特徴とする (ii) 芳香族ピニルモノマー単独または芳香族ピニル 請求項1乃至14のいずれかに記載の静電荷像現像用ト 2

【請求項18】 数結着性指は、2,500~50,0 00の数平均分子量 (Mn) 及び10,000~1,5 とを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の静 00,0000重量平均粒子量 (Mw)を有しているこ **草荷像現像用トナー。**

のGPCによる分子量分布において、分子量12,00 [請求項19] 数トナーは、数トナーのTHF可容分 200,000の倒板にそれぞれピークを有しているこ とを特徴とする諸求項1乃至18のいずれかに記載の静 0~40,000の倒域及び分子由50,000~1, **竜荷像現像用トナー。**

【清水項20】 数トナーは、数トナーのTHF可容分 0を超える高分子量領域の面積 (H) との比が下記関係 DG PCによる分子量分布において、分子量45,00 0以下の低分子量簡単の面積 (L) と分子量 15,00 (L) : (H) = 1:9 \sim 9.5 \sim 0.5

を満足することを特徴とする請求項1乃至19のいずれ かに記載の静電荷像現像用トナー。

೫

「請求項21」 静電階像保持体に保持されている静電 普像をトナーにより現像し、トナー画像を形成する現像

数トナー画像を記録材に転写する転写工程及び数記録材 に転写されたトナー画像を加熱定着手段により核配録材 こ加熱定着する定着工程、を有する画像形成方法におい **飲トナーは、紡着樹脂、着色剤及びワックスを含有して**

探トナーは、 6

(a) 損失弾性率と貯蔵弾性率の比 (G* /G' = t a n b)が1. 0となる温度が55~70℃の温度倒域に 午在し、かつ、そのときの弾性事が1.5×10⁸ Pa

40) と福度 50℃における貯蔵弾性率 (G′50)の比 (G′ (b) 温度40℃における貯蔵弾性率 (G' G'_{50}) $h^{1}1.5\sim5.0$ th.

(c) 核貯蔵資性率 (G'₅₀) と温度 60 ℃における貯 破資性母 (G′60) との比 (G′50/G′60) が3~2

3

Rg, Rg, R10 R11及びR12は、成果数2~30の **圓鑽、分岐または環状のアルキル基または炭栗数6~2**

[式中. R₁, R₂, R₃, R₄, R₅,

(4) 温度70℃における貯蔵弾性型 (G′₇₀)と温度 | 0 0 ℃における貯蔵弾性率 (G′ 100) の比 (G′ 'G' 100) 1150~250 € 19.

(e) 温度110℃における貯蔵弾性率 (G'110) と (G' 110 /G' 140) が2~20であることを辞徴と 温度140℃における貯蔵弾性率 (G′140)の比 ナる画像形成方法。

0となる温度が58~68℃の温度領域に存在し、その Lきの海柱母が1×10⁷ Pa~1. 3×10⁸ Paで [請求項22] 数トナーは、比 (G" /G')が1. あることを特徴とする請求項21に記載の画像形成方

Lきの弾性砲が3×10⁷ Pa~1.0×10⁸ Paで 0となる温度が59~65℃の温度領域に存在し、その [請求項23] 数トナーは、比 (G" /G')が1. あることを特徴とする静水項21に記載の画像形成方

と数貯蔵弾性母 (G′50) との比 (G′40/G′50) が 1.8~4.0であることを特徴とする請求項21乃至 [請求項24] 核トナーは、核貯蔵学性略 (G⁴0) 23のいずれかに記載の画像形成方法。

と核貯蔵弾性型(G′60)との比(G′50/G′60)が と核貯蔵障性 B (C' 50) との比 (G' 40/G' 50) が 2. 0~3. 5であることを特徴とする請求項21乃至 4~15であることを特徴とする請求項21乃至25の [請求項26] 数トナーは、数貯蔵弾性率 (G′50) [請求項25] 該トナーは、該貯蔵弾性略 (G'40) 23のいずれかに記載の画像形成方法。 いずれかに記載の画像形成方法。

と核貯蔵弾性率 (G′60) との比 (G′50/G′60) が 5~10であることを特徴とする請求項21乃至25の |開水項27| 数トナーは、数貯蔵弾性率 (G'50) いずれかに記載の画像形成方法。

140)が2. 5~18であることを特徴とする請求 00)が60~240であることを特徴とする請求項2 100)が70~220であることを特徴とする請求項2 140) が3~15であることを特徴とする請求項2 , 5 [請求項29] 数トナーは、数貯蔵導性率 (G'70) |10 | と鼓貯蔵浄性帯 (G′ 140) との比 (G′ 110 / 【請求項28】 数トナーは、数貯蔵弾性邸 (G' と数貯蔵資性母(G′100)との比(G′70/G′ と数貯蔵資料路 (G′₁₀₀) との比 (G′₇₀/G′ [請水項30] 数トナーは、数貯蔵弾性率 (G' 頃21乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。 [請求項31] 数トナーは、数貯蔵弾性率 (G' 110)と核貯蔵海性路(G′140)との比(G′ 1万至27のいずれかに記載の画像形成方法。 1乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

ユニット及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーユニ ットを有するブロック共宜合体を含有していることを特 散とする請求項21乃至31のいずれかに記載の画像形

特別 10-171156

3

[請求項33] 餃ブロック共宜合体は、全箱着樹脂に 対して10重量%以上、核結溶樹脂に含有されているこ とを特徴とする請求項21乃至32のいずれかに記載の

画像形成方法。

ることを特徴とする請求項21乃至33のいずれかに記 で以上であるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温 度を5℃以上変えてラジカル重合に合成されたものであ 【請求項34】 核プロック共宜合体は、芳香族ピニル モノマー及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーをパ **ーオキサイド基を分子内に2個以上有し、各々のパーオ** キサイド基の開製反応が起る10時間半域温度の差が5 戦の画像形成方法。 2

[請求項35] 結着制脂は、芳香族ピニルモノマー及 び (メタ) アクリル酸エステルモノャーを下配化学式 (1), (2), (3) 又は(4) ន

R. - 00 - C - R. - C - 00 - R. (外4)

8 R - 00 - R - 00 - R

ම (R. - 00 - C - R. - C - 00 - R.)T

 $\begin{array}{c|c} 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -(C-R_0-CO-(R_{12}-O)_{26}C-R_{11}-C-CO)_{76} \end{array}$

 (式中、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁及びR₁₂は、炭架敷2~30の 直織、分岐または環状のアルキル基または炭聚骸6~2 0のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に ル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上変えて とを特徴とする請求項21乃至34のいずれかに記載の し、mは1~20の整数を扱わす。) で示されるラジカ ラジカル重合して合成された共重合体を含有しているこ 異なっていてもよい。 k, nは2~50の整数を扱わ

【請求項36】 該結着樹脂は、(i)芳香族ピニルモ リル酸エステルモノマーを重量比で20:1~1:1で ノマー単独または芳香族ピニルモノマーと(メタ)アク 混合したモノマー混合物と、下配化学式(1), \$

(2), (3), 又は(4)

S

1乃至29のいずれかに記載の画像形成方法。

3 ල

R-00-R-00-R

€

[式中、R₁ , R₂ , R₃ , R₄ , R₅ , R₆ , R₇ , R₈ , R₉ , R₁₀ R₁₁及びR₁₂は、炭絮数2~30の し、mは1~20の整数を張わす。] で致わされるラジ 0のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に カル 重合開始剤を含むモノマー組成物を50~120℃ 直鎖、分岐または弱状のアルキル猛または炭紫数 6~2 異なっていてもよい。k, nは2~50の慰数を扱わ で重合反応を行なう第1の重合反応工程;

は芳香族ピニルモノマーと(メタ)アクリル歓エステル する少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程 (ii) (メタ)アクリル酸エステルモノマー単独また 一院合物を再度抵加して第1の無合反応よりも5℃以上 する請求項21乃至34のいずれかに記載の画像形成方 モノマーを餌量比で1:20~1:1で混合したモノマ **島い温度で重合反応を行なう第2の重合反応工程:を有** を経て合成された共重合体を含有していることを特徴と

と(メタ)アクリル餃エステルモノマーを宜量比で1: 20~1:1で混合したモノマー混合物と、下記化学式 [請求項37] 数結着樹脂は、(i) (メタ) アクリ **小酸エステルモノマー単独または芳香族ピニルモノマー** (1) . (2) . (3) . 又は(4) [946]

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & -C - R_1 - C - 0 - R_1 r \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
 (3)

(式中、R₁ , R₂ , R₃ , R₄ , R₆ , R₇ , R₈ , R₉ , R₁₀ R₁₁及VR₁₂は、研算数2~30の 直鏡、分岐または環状のアルキル岳または反深数6~2 し、mは1~20の監数を扱わす。」で扱わされるラジ カル重台開始剤を含むモノマー組成物を50~120℃ 0のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に 異なっていてもよい。k. n.は2~50の整数を嵌わ で重台反応する工程

比で20:1~1:1で混合したモノマー混合物を再度 モノマーと(メタ)アクリル敵エステルモノマーを蜤盘 (ii) 芳香族ピニグモノセー単独または芳香族ピニグ

S

少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程を経 | 請求項38| 「数結着樹脂は、2,500~50,0 **気加して温度55℃以上で重合反応する工程;からなる** て合成された共気合体を含有していることを特徴とする 000数平均分子由 (Mn) 及び10,000~1,5 00,000**の重量平均粒子量(Mw)を有しているこ** とを特徴とする請求項21乃至37のいずれかに記載の **脊球項21乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。** 画像形成方法。

とを特徴とする請求項21乃至38のいずれかに記載の 【請求項39】 酸トナーは、酸トナーのTHF可容分 のGPCによる分子量分布において、分子量12,00 200,000の倒域にそれぞれピークを有しているこ 0~40,000の倒域及び分子量50,000~1, 画像形成方芒。

2

0以下の低分子量領域の面積 (L) と分子量 45,00 【請求項40】 数トナーは、数トナーのTHF可絡分 のGPCによる分子量分布において、分子量45,00 0 を超える高分子量領域の面徴(H)との比が下配関係

と満足することを特徴とする請求項21乃至39のいず (L) : (H) = $1:9 \sim 9.5 \sim 0.5$ れかに記載の画像形成方法。 [請求項41] 一 紋静電階像保持体は、電子写真用感光 **本であることを特徴とする請求項21乃至40のいずれ** かに記載の画像形成方法。 【請求項42】 数加熱定着手段は、加熱ローラー及び ことを特徴とする請求項1乃至41のいずれかに記載の 10圧ローラーを有する加熱加圧ローラー定発装置である

[発明の詳細な説明]

8

0001]

電荷像現像用トナー及び核トナーを用いた画像形成方法 [発明の属する技術分野] 本発明は、電子写真法、静電 記録法、静電印刷法の如き画像形成方法に用いられる静

0002

多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利 7,691号明細書、帶公昭42-23910号公報及 び特公昭43-24748号公報に記載されている如く (従来の技術] 電子写真法としては米国特計第2,29

て紙の如き記録材にトナー画像を転写した後、加熱、圧 次いで蘇静電荷像をトナーを用いて現像し、必要に応じ 力、加熱加圧或いは溶剤蒸気によりトナー画像を記録材 用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、 に定着し、定着画像を得るものである。 ç

き記録材に定着する工程に関して種々の方法や装置が開 [0003] 上述の最終工程であるトナー画像を紙の如 は耐熱フィルムを介した固定発熱ヒータによる圧着加熱 発されているが、現在最も一般的な方法は黙ローラー又

--に対し離型性を有する熱ローラーの接面と記録材であ る被定着シートのトナー画像面を加圧下で接触しながら **記録材を通過せしめることによりトナー画像の定着を行** 上のトナー画像とが加圧下で接触するため、トナー画像 [0004] 加熱ローラーによる圧増加熱方式は、トナ なうものである,この方法は熟ローラーの要面と記録材 を記録材上に定着する際の熱効率が極めて良好であり、

迅速に定着を行うことができる。

で、かつ、トナー画像が容配状態で接触する為に、トナ **記録材にこれが再転移し、配録材を汚す「オフセット現** 役に定発速度が遅い場合は、加熱ローラーの表面温度は ーを定着させる為に加黙ローテーからトナーに与える熱 [0005]加熱ローラー表面とトナー画像とが加圧下 **-画像の一部が定着ローラー玻面に付着し転移し、次の** 比較的低く散定され、定着速度が速い場合は、加圧ロー ラーの麥面温度は比較的高く設定される。これは、トナ 象」が定落速度及び定着温度の影響を大きく受ける。 **量を、定着速度によらずほぼ一定にするためである。**

8成している為、特に定着速度が速く、加熱ローラーの [0006] 記録材上のトナーは、何層かのトナー層を 数面温度が高い系においては、加熱ローラーに接触する の温度差が、大となる為に、加熱ローラーの表面温度が 高い場合には、最上層のトナーがオフセット現象を起こ しやすく、加熱ローラーの表面温度が低い場合は、最下 層のトナーは十分に答けない為に、記録材にトナーが定 トナー層と、記録材に接触している最下層のトナー層と 魯七ず「低温オフセット」という現象が起きやすい。

が遠い場合には、定着時の圧力を上げ、配録材へトナー をアンカーリングさせる方法が、通常行われている。こ の方法だと、加釈ローラー温度をわる程度下げることが [0007] この問題を解決する方法として、定権速度 でき、最上トナー層の高温オフセット現象を訪ぐことは 可能となる。しかし、トナーにかかるせん断力が非常に 大となる為に、記録材が定者ローラーに巻きつき、巻き つきオフセットが発生したり、定者ローラーから記録材 を分離するための分離爪の分離あとが定落画像に出現し やすい。さらには、圧力が高いがゆえに、定着時にライ ン画像が押ししぶされたり、トナーが飛びちったりした 定着画像の画質劣化を生じ易い。

[0008] 高速定着では、一般的には、低速定着の場 **合より容融粘度の低いトナーを用い、加熱ローラーの設** 面温度を下げ定着圧力を下げることにより、高温ホフセ ットや巻きつきオフセットを防止しつひ、トナー画像を を低速定着に用いると、高温でオフセット現象が発生し **定着している。しかし、この様な容融粘度の低いトナー**

の、再生紙を含む多種な転写機に対しても等しく良 【0009】 定着において、低速から高波まで適用でき る定着温度領域の広い、耐オフセット性にすぐれ、か 好な定着性を示すトナーが待望されている。

時間平10-171156

9

着において、顕著である。これは、ハーフトーン部分の 抑制される為に悪くなるからである。ハーフトーン部分 厚が薄い為に、トナー粒子1個当りにかかるせん断力は オフセット現象が発生しやすく、低画質の定着画像とな [0010] トナーの小粒径化により、画像の解像力や #映度が上がる一方で、小粒径のトナーで形成したハー フトーン部の定着性が低下する。この現象は特に高速定 トナーの戦り量が少なく、記録材の凹部に衝写されたト ナーは、加敷ローラーから与えられる敷盤が少なく、さ らに定着圧力も、記録材の凸部によって凹部への圧力が で被定者シートの凸部に転写されたトナーは、トナー層 トナー層厚の厚いベタ黒部分に比べ大きいものとなり、 2

エステル樹脂を結着樹脂とし、95℃で特定の貯蔵粘性 [0011] 特開平1-128071号公報には、ポリ **卒を有する電子写真現像用トナーが開示されているが、** いまだ定着性及び耐オフセット性を改善する必要があ

がら、貯蔵弾性率及び損失弾性率ともに小さすぎ、かつ [0012] 特開平4-353866号公報には、貯蔵 **弾性母の降下開始温度が100~110℃の範囲内にあ** り、150℃において特定の貯蔵弾性率を有し、損失弾 性率のピーク温度が125℃以上であるレオロジー特性 を有する電子写真用トナーが開示されている。しかしな 損失弾性率のピーク温度が高すぎるため、低温定着性は 改審されず、貯蔵弾性卒及び損失弾性卒ともに低すぎる ために、歴影柱が低い。 ន

30~180℃で特定の損失弾性率を有する静電荷像現 20℃の貯蔵弾性率が大きく、130~180℃の損失 用樹脂に用いられる高分子量樹脂の製造方法が開示され ている。しかしながら、禹分子虽樹脂の製造しかできな [0013] 特開平6-59504号公報には、特定の 単性率は小さいために小粒径磁性トナーの場合には低温 [0014] 特開平1-224103号公報には、分子 内に過酸化物基を2個有する重合開始剤を用いたトナー 構造を有するポリエステル樹脂をパインダー樹脂とし、 像用トナーが開示されている。しかしながら、70~1 トナーが10~120℃で特定の貯蔵弾性部を有し、1 で定着されにくく、耐オフセット性も改善が望まれる。 ಜ

[0015] 南分子論文集46巻 (2) 81~87ペ **ースには、ポリメリックペルオキシドを用いた合フッ寮** mer Journal. 24, 971 (1992) & 1分子内に2個の過酸化物基を有するラジカル 11分別的 プロック共<u>重</u>合体の合成に関する報告があり、Poly いためにトナーの低温定着性は改善されない。 **乳の反応機構に関する報告がされている。** \$

い場合に定着性の問題が顕著である。レオロジーの観点 からすれば、トナーに含有される潜色剤の増加は貯蔵弾 性率及び損失導性率を増大する傾向にあり、使用する転 【0016】小粒径の磁性トナーの磁性体の含有量が多

Ħ

Cにおける貯蔵荷性等(G'_{-100})及び温度 6 0 Cにお [0011] 特閣平8-234480号公報 (対応欧州 特許出願公開EP-A0718703) は、追買100 ける貯蔵道性邸(G′60)と温度70℃における貯蔵簿 性學 (G′70) との比 (G′60/G′70) を規定したト ナーを磁器したいる。

 $/\mathrm{m}^2$ の転写紙や $120\,\mathrm{g}/\mathrm{m}^2$ の転写紙に定着する場 定着時に定着器より一定量以上の熟量が供給される場合 の下部ローラーが充分に加熱されていない状態でも優れ 合には、定発時に下部ローラー(加圧ローラー)側から ドが遥い定着条件で定着した場合に、トナーに対して充 分に敷が付与されなくなり、また、敷の付与も均一でな くなるため、定着性が低下し、定着画像の画像濃度が低 ものである。また、耐ブロッキング性に関しても、示益 走査熱量針(DSC)により測定されるガラス転移温度 (Tg) 近傍での温度においても充分に高い貯蔵弾性卒 ロッキング性に優れ、かつ寒冷時において電源投入直後 た定者性が得られるものの、記録材が厚みのある80g には迅速に溶融し、強固に転写材上に固定、定着される **棋、変形することが少ないものであるから定発性と耐ブ** の熱が記録材に奪われてしまうことから特に定着スピー 下する傾向にあり、さらに改臭すべき点を有している。 を有するために、高温の環境に長時間放置されても疑 [0018]このトナーは、その粘質性的な脊柱から、 [0019]

の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナー及び画像 [0020] 本発明の目的は、トナーの小粒径化及びこ れに伴う着色製(棒に駐伍体)の名有量が増大しても良 [発明が解決しようとする際題] 本発明の目的は、上述 形成方法を提供することである。

好な定者性を示す静電荷像現像用トナー及び画像形成方 [0021] 本発明の目的は、再生艇を含めた多種多様 な転写紙に対しても良好に定避し得る静료荷像現像用ト ナー及び画像形成方法を提供することである。 **祈を婚供することである。**

るまで、良好に対応し得、定着性が良好であり、かつ耐 オフセット性、耐ブロッキング性、流動性にすぐれた静 電荷像現像用トナー及び画像形成方法を提供することで [0022] 本発明の目的は、低速から高速復写機に至

[0023] 本発明の目的は、ハーフトーン部分におい てもすぐれた定着性を示し、かつ、良画質の定着画像を 得ることのできる静電荷像現像用トナー及び画像形成方

[0024] 本発明の目的は、低速から高速複写版に至 るまで、カブリがなく、高級変のコピー画像が得られる 静電荷像現像用トナー及び画像形成方法を提供すること

きの弾性率が1×10⁷ Pa~1. 3×10⁸ Paであ

ദ

となる温度が58~68℃の温度領域に存在し、そのと

[0025] 本発明の目的は、80g/m2以上の厚み の厚い転写紙に対しても良好な定着性を有し、かつ、定 着スピードがより高速となり、かつ更に厚みの厚い12 $0~\mathrm{g}/\mathrm{m}^2$ 以上の転写紙に対しても良好な定着性を有す 5 静電荷像現像用トナー及び画像形成方法を提供するも [課題を解決するための手段] 上記目的は、以下の本発 月の構成により達成される。

[0026]

頚域に存在し、かつ、そのときの弾性率が1. 5×10 【0027】本発明は、結着柑脂、着色剤及びワックス を含有している静電荷像現像用トナーにおいて、抜トナ = t a n b)が1.0となる温度が55~70℃の温度 8 Pa以下であり、(b)温度40℃における貯蔵導性 -は、(a)損失弾性容と貯蔵弾性容の比(G* /G′ **率 (G′₄₀) と温度50℃における貯蔵弾性率**

の比 (G' 110 /G' 140) が2~20であることを特 (G' 50) の比 (G' 40/G' 50) が1..5~5.0であり、(c) 貯蔵弾性事 (G' 50) と温度60℃におけ る時預算性 (C, 60) との比 (C, 20/C, 60) が3 100) OH (G' 70/G' 100) #50~250TB 110)と温度140℃における貯蔵弾性率 (G′₁₄₀) ~20であり、(d) 温度10℃における貯蔵弾性略 (G′70) と温度100℃における貯蔵弾性事 (G′ り、 (e) 温度110℃における貯蔵弾性率 (G'

れている静電潜像をトナーにより現像し、トナー画像を 形成する現像工程、核トナー画像を記録材に配写する転 手段により怒記録材に加熱定着する定着工程、を有する 画像形成方法において、該トナーは、結婚樹脂、着色剤 及びワックスを含有しており、餃トナーは、(a)損失 [0028] さらに本発明は、静電潜像保持体に保持さ 写工程及び核記録材に転写されたトナー画像を加熱定着 海性海と貯蔵弾性苺の比(G″ /G′ = t a n δ)が 0となる温度が55~70℃の温度衝域に存在し、 散とする静電荷像現像用トナーに関する。

り、(b) 温度40℃における貯蔵弾性率(G[′]40)と温度50℃における貯蔵弾性率(G[′]50)の比(G[′]40 ける貯蔵弾性率 (G′₁₁₀) と温度140℃における貯 度70℃における貯蔵弾性率 (G'₇₀)と温度100℃ 100)が50~250であり、 (e) 温度110℃にお 数容析母 (C, 140)の比 (C, 110 /C, 140)が2 かつ、そのときの頃性率が1.5×10⁸ Pa以下であ /G′ ₅₀ が1. 5~5. 0であり. (c) 貯蔵海柱率 との比 (C, 20/C, 60) が3~20であり、 (q) 値 [0029] 上記トナーは、比 (G" /G') が1.0 (G′50) と温度60℃における貯蔵弾性率(G′60) ~20であることを特徴とする画像形成方法に関する。 における貯蔵学性母 (G' 100)の比 (G' 70/G' 숙

きの弾性容が3×10⁷ Pa~1.0×10⁸ Paであ となる温度が59~65℃の温度領域に存在し、そのと (0030] 上記トナーは、比(G* /G')が1. 2

数貯蔵弾性型 (G′50) との比 (G′40/G′50) が・ **4**0 【0031】上記トナーは、紋貯蔵弾性率 (C/ 1. 8~4. 0であることが好ましい。 ちことが年ましい。

[0032] 上記トナ―は、蚊貯蔵弾性率 (G′40) と [0033] 上記トナーは、鮫貯蔵弾性率 (G′50) と 類形成容性母(G′60)との比(G′50/G′60)が4 数貯蔵弾性母 (G′50) との比 (G′40/G′50) が 2. 0~3. 5であることが好ましい。 ~15であることが好ましい。

구 20) 数貯蔵弾性 (G' 60) との比 (G' 50/G' 60) が5 【0035】上記トナーは、核貯蔵学性率 (G' 【0034】上記トナーは、核貯蔵弾性率 (G' ~10であることが好ましい。

70) 소 70) 2 数貯礙溶在路 (G′₁₀₀) との比 (G′₇₀∕G′₁₀₀) **校貯蔵資性母(G′100)との比(G′70/G′** [0036] 上記トナーは、核貯蔵海性部 (G/ が60~240であることが好ましい。

* (".p [0037] 上記トナーは、紋貯蔵弾性率 (G' が10~220であることが好ましい。

K1 - 00 - ご - K1 - ご - 00 - K1

R. - 00 - R. - 00 - R.

Rg, Rg, Rlo, Rll及びRl2は、炭紫数2~30の し、mは1~20の整数を致わす。〕で示されるラジカ 直鎖、分岐または蝦状のアルキル基または炭素数 6~2 0のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に ル<u>魚合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以上変えて</u> ラジカル魚合して合成された共亀合体を含有しているこ (式中、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, 異なっていてもよい。k, nは2~50の整数を安わ

ル酸エステルモノマーを重量比で20:1~1:1 で混 マー単独または芳香族ピニルモノマーと(メタ)アクリ [0044] 上記結着樹脂は、(i)芳香族ピニルモノ 合したモノマー混合物と、下配化学式(1), (2), とが好ましい。

(3), 又は(4) \$

0045 [4/8]

8

と歓貯蔵学性や(G′140)との比(G′110 /G′ 140) との比 (G' 110 /G' [0038]上記トナーは、核貯蔵弾性率 (G' 140) が2. 5~18であることが好ましい。 * 上数貯積資件 B (C,

棒室平10-171156

[0039] 上記結踏棋脂は、芳香族ピニルモノマーユ ニット及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーユニッ トを有するプロック共重合体を含有していることが好ま |40 | が3~15であることが好ましい。

【0040】上記プロック共宜合体は、全箱落樹脂に対 して10重量%以上、該結発樹脂に含有されていること が好ましい。 으

サイド基の開裂反応が起る10時間半岐温度の差が5℃ を5℃以上変えてラジカル笛合に合成されたものである [0041] 上記プロック共重合体は、芳香族ビニルモ ノマー及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーをパー オキサイド 描を分子内に 2 個以上有し、各々のパーオキ 以上であるラジカル重合関始剤を用いて、重合反応温度 ことが好ました。

[0042] 上記結塔樹脂は、芳香族ピニルモノマー及 び(メタ)アクリル酸エステルモノマーを下記化学式 ន

(1), (2), (3) 又は(4) [0043]

3

8

3

€ (R, -00 - C - R, - C -00 - R,);

Ξ

ල

3

Rg, Rg, Rlo Rll及びRl2は、炭栗数2~30の し、mは1~20の整数を致わす。] で致わされるラジ **タ)アクリル酸エステルモノマー単独または芳香族ピニ 最比で1:20~1:1で混合したモノマー混合物を再** 既然加して第1の置合反応よりも5℃以上高い温度で重 も2段階の異なる温度で重台反応する工程を経て台成さ ルモノマーと (メタ) アクリャ散エステルモノマーを置 合反応を行なう第2の魚台反応工程;を有する少なくと 直鎖、分岐または貫状のアルキル基または炭緊数6~2 0のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に カル重合開始剤を含むモノマー組成物を50~120℃ で重合反応を行なう第1の重合反応工程: (;;) (メ 式中、R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, 異なっていてもよい。k, nは2~50の整数を安わ

[0046] 上記箱啓樹脂は、(i) (メタ) アクリル 散エステルモノマー単独または芳香族ピニルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で1:2 0~1:1で混合したモノマー混合物と、下配化学式 (1), (2), (3), X(2 (4) [0047]

れた共重合体を含有していることが好ましい。

R1 - 00 - C - K4 - C - 00 - R4 R-00-R-00-R

[46]

8 ල

€ -{R, -00 - C - R - C -00 - R)

し、mは1~20の盤数を致わす。) で致わされるラジ R₈, R₉, R₁₀, R₁₁及びR₁₂は、段楽数2~30の カル重合開始剤を含むモノマー組成物を50~120℃ で重合反応を行なう第1の重合反応工程;(ii)芳香 0のアリール基を示し、これらは同じであっても相互に 直鎖、分岐または環状のアルキル基または検緊数6~2 (式中、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, 抜アニルモノレー単独または 汚を抜アニルモノレーと **母なっていてもよい。 k,n は2~50の魁鞍を扱わ**

2段階の異なる温度で重合反応する工程を経て合成され (メタ) アクリル酸エステルモノマーを重量比で20: 1~1:1で混合したモノマー混合物を再度添加して温 度55℃以上で重合反応する工程;からなる少なくとも た共重合体を含有していることが好ましい。

0の数平均分子量 (Mn) 及び10, 000~1, 50 0, 000の**0**鱼甲均粒子虫 (Mw)を有していること [0048] 上記結婚樹脂は、2,500~50,00

[0049] 上記トナーは、数トナーのTHF可容分の ~40,000の領域及び分子量50,000~1,2 00,000の領域にそれぞれピークを有していること GPCによる分子量分布において、分子量12,000

[0050] 上記トナーは、数トナーのTHF可容分の が好ましい。

GPCによる分子量分布において、分子量45,000 以下の低分子盘倒域の面積 (L) と分子量45,000 を超える高分子<u>血</u>質域の面積 (H) との比が下配関係

(L) : (H) = $1:9\sim 9.5\sim 0.5$ を満足することが好ましい。 ಜ

[0051] 上記静電階像保持体は、電子写真用感光体 であることが好ましい。

|0052||上記加勲定着手段は、加勲ローラー及び加 圧ローラーを有する加熱加圧ローラー定着装置であるこ とが好ましい。

Ξ

0053

が性を両立させ、かつ寒冷時においても複写機の電原投 入直後から良好な定着性を示し、さらに、厚さの厚い記 段材に対して速い定着スピードであっても良好な定着性 を示すトナーを得るためには、特定なレオロジー特性を 有する結踏樹脂あるいはトナーを用いることが重要であ 発明の実施の形態】本発明者の後討によれば、着色剤 で熱ロール定着器を用いて良好な定着性と耐プロッキン (特に磁性体) の含有量が増加し、小粒径化したトナー \$

際に転写紙全体が等しく加黙される様な状態での定着性 に関するものであり、厚みが厚い転写紙を用いた場合の は、厚みが比較的海い転写紙を用いて定者器を通過した [0054] 海米から対られているレオロジー条件で S

様に、転写紙が定着器を通過しても転写紙全体が等しく 加熱されにくい状態での定着性の向上も要望されてい

率の比(G″/G′)が1.0となる温度が温度55∼ [0055] 本発明のトナーは、損失弾性母と貯蔵弾性 70℃の領域に存在し、かつそのときの弾性卒が1.5 x 108 Pa以下となる。

れば当然のことではあるが、トナーに含有される結着樹 脂が実質的に熱変形を開始する温度であり、この温度で 8~6.8℃、さらに好ましくは59~65℃の領域にあ 1. 0となる温度はG'及びG"の物理的な意味を考え G" が1. 0となる温度は55~70℃、好ましくは5 ることがよく、そのときの弾性略は1. 5×10⁸ Pa a、更に好ましくは 3×10^7 Pa ~ 1 . 0×10^8 P 以下、好ましくは3×10⁷ Pa~1.3×10⁸ P の弾性率は熱変形の大小を示すものである。比G'/ [0056] 本発明者の検討によれば、比G' /G" aであることが良い。

関となる場合にはトナーの保存性が損われ、10℃を超 える場合にはトナーの定着性が損われる。G' /G" が 1. 0となる温度での弾性率が1. 5 P a を超える場合 にはその温度によらず定着性が損われることがあり好ま [0057] G' /G"が1.0となる温度が55℃未

う観点からは定着器の微妙な温度のふれ、異なる種類の [0058] G' 40/G' 50, G' 50/G' 60, G' 70 /G' 100 及びG' 110 /G' 140 は、各々、トナ -に含有される結準樹脂が実質的にガラス状態、ガラス し、本発明者の検討によれば、これとトナーの定着性と は密接な関係がある。すなわち、転写紙上のトナーが定 単性率の急激な変化としてあらわれ、トナーの定着とい **石写紙を用いた場合には、転写板の差異による熱の伝達** 恵度差による影響を大きく受け、極端な場合には転写紙 上の最上層の定着ローラーと接触するトナーのみが容融 するだけで、下層のトナーは全く溶融せず実質的に未定 容易にし、定着を確実に行うにはトナーに含有される結 着樹脂がガラス状態からガラス転移状態、さらに溶融に 至る一連の相変化を滑らかに行う必要がある。この結婚 **制脂の状態の変化は貯蔵弾性率の温度依存性を測定する** ことで知ることができる。ガラス状態にある結婚補脂の 貯蔵弾性率の温度依存性がないか、小さい場合にはガラ ス状態からガラス転移状態、さらに溶融への移行が貯蔵 **着器を通過して加熱定着される際に、トナーの熱変形を** 転移状態及び溶整状態の貯蔵弾性率の温度依存性を示 **着状態となる。**

静性を示すトナーが得られず、G′40/G′50が5.0 G^{\prime} $_{40}$ $^{\prime}$ G^{\prime} $_{50}$ $^{\prime}$ $_{1}$. 5未満となる場合には安定した定 [0059] 本発明において、G′40/G′50は1.5 0、更に好ましくは2. 0~3. 5であることが良い。 ~5. 0であることが良く、好ましくは1. 8~4.

を超える場合にはトナーの保存性が損われる場合があり

くは5~10であることが良い。G' 50/G' 60が3米 G′60が20を超える場合にはトナーの保存性が損われ [0.060] 本発明において、 G'_{50}/G'_{60} は3~20であることが良く、好ましくは4~1.5、更に好まし 満となる場合には $100 \mathrm{g/m}^2$ 以上の厚手の転写紙 を用いた場合に定着不良となる場合があり、G'50/ る場合があり好ましくない。

用いた場合にホットオフセットを生じる場合があり好ま 良となる場合があり、 G'_{10}/G'_{100} が250を超える場合には $45_{
m 8}/{
m m}^2$ 以下の厚みの薄い転写紙を G′₇₀/G′₁₀₀ が50米満となる場合には10·0 g /m² 以上の厚みの厚い転写紙を用いた場合に定着不 [0061] 本発明において、G' 70/G' 100 は5 0~250であることが良く、好ましくは60~24 0、更に好ましくは10~220であることが良い。 2

/G' $_{140}$ が2未満となる場合には100g/m 2 以 られない場合があり、G' i10 /G' 140 が20を超 [0062] 本発明において、G′ 110 /G′ 140 は 上の厚みの厚い転写紙を用いた場合に充分な定着性が得 を用いてもホットオフセットを生じる場合があり好まし える場合には $100 \mathrm{g/m}^2$ 以上の厚みの厚い転写紙 2~20であることが良く、好ましくは2.5~18、 更に好ましくは3~15であることが良い。G' 110 ន

特性を有するトナーの結沓樹脂としては、芳香族ビニル モノマーユニットと(メタ)アクリル酸エステルモノマ **ーユニットを有するプロック共宜合体を含有することが** [0063] 本発明において、上記の特定のレオロジー ಜ

[0064] このプロック共重合体は、全結着樹脂に対 り好ましくは、45重量%以上トナーに含有されている して10重量%以上、好ましくは、25重量%以上、よ なましい。

[0065] このブロック共组合体としては、下記の4 しの形態がある。 ことが良い。

[0066] (i) 芳香族ピニルモノマーユニットのみ によって構成されるブロックと (メタ) アクリル餃エス アルモノターユニットのみによって構成されるプロック とを有するプロック共重合体。 4

[0067] (ii) 芳香族ピニルモノマーユニット及 ・マーユニットのみによって構成されるプロックとを有 ぴ (メタ) アクリル酸エステルモノマーユニットによっ C 梅成されるプロックと(メタ)アクリル酸エステルモ するブロック共宜合体。

【0068】(iii)芳香族ピニルモノマーユニット 及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーユニットによ って構成されるプロックと芳香族ピニルモノャーユニッ

ಽ

特開平10-171156

るラジカル重合開始剤を用いて重合温度差5℃以上、好 【0071】このようなパーオキサイド基を2個以上有 するラジカル重合開始剤としては、下配化合式(1)~ 好ましくは7℃以上、さらに好ましくは10℃以上であ ましくは7℃以上、さらに好ましくは10℃以上変えて *の開製反応が起る10時間半波期温度の差が5℃以上、 ラジカル集合して合成することが可能である。 (4) で要わされるものが挙げられる。 [0072] [外10] と(メタ)アクリル酸エステルモノマーをパーオキサイ 10 [0070] 上記のような芳香族ピニル (メタ) アクリ トのみによって構成されるブコックとを有するブロック [0069] (iv) 芳香族とニルモノマーユニット及 ぴ (メタ) アクリル酸エステルモノマーユニットによっ て構成されるブロックと芳香瑸ピニルモノマーユニット 及び(メタ)アクリル敵エステルモノマーユニットによ ル散エステルブロック共重合体、芳香族ピニルモノマー って構成されるプロックとを消するプロック共宜合体。

Rt - 00 - C - Rs - C - 00 - Rs

Ξ

ତ୍ର

R. - 00 - R. - 00 - R.

ල

O O (R, -00 - C - R, - C - 00 - R,)

₹

~30の直鎖状、分岐状または質状のアルキル甚、また は成業数6~20のアリール監を示し、これらは同じで あっても相互に異なっていてもよく、 k及びnは2~5 【式中、R₁ , R₂ , R₃ , R₄ , R₅ , R₆ , R₇ , R₈ , R₉ R₁₀, R₁₁及びR₁₂は、成果数2 0の監数を扱わし、mは1~20の監数を扱わす。]

[0073] 化学式 (1) で扱わされるラジカル重合関 始剤としては、例えば以下の例示化合物(1-1)~

(1-4) を挙げることができる。 [0074]

[411]

(12)

特開平10-171156

81 例示化合物(1-1)

- 00 - 2 - 110 - 110 - 111 - 21 - 2 - 00 - 2 - 110

例示化合物 (1-2)

例示化合物 (1-3)

[0075] 化学式 (2) で扱わされるラジカル重合開 始割としては、例えば以下の例示化合物(2-1)~ (2-7)を挙げることができる。

特開平10-171156

CH₂CH₂CH₂ - C - O - O CH₃

$$CH_3CH_2CH_2 - C - O - O C - CH_3CH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2CH_3 - C - O - O C - CH_3CH_2CH_3$$

$$CH_3CH_3CH_3 - C - O - O C - CH_3CH_3CH_3$$

例示化合物 (2-5)

例示化合物(2-6)

例示化合物 (2-7)

【0077】化学式(3)で扱わされるラジカル重合開 40

始剤としては、例えば以下の例示化合物 (3-1) ~ (3-5) を挙げることができる。

[8700] [413]

25 例示化合物 (3-1)

特限平10-171156

(14)

[414]

例示化合物 (3-3)

列示化合物 (3-4)

列示化合物 (3-5)

$$\begin{array}{c} 0 & 0 \\ -(CH_2)_4 - 00 - C - (CH_2)_8 - C - 00)_{\overline{n}} \end{array}$$

例示化合物 (4-2)

例示化合物 (4-3)

[0081]化学式(1)~(4)で変わされるラジカ 50 ル鱼台開始剤(以下、本発明に係る重台開始剤とする)

00個量部に対して0.01~10個量部便用すること 7月11年個合体を製造するにもたったは、会モノドー 1

[0082] 化学式 (1) ~ (4) で安わされる重合関 始剤は、2種以上併用することができるし、或いは、以 下に挙げるラジカル重合関始剤と併用することもでき

ピス (2ーメチループロペン)、メチルエチルケトンパ [0083] 化学式(1)~(4)で扱わされる重合関 トリメチガベンタン)、2ーフェニルアソー2、4ージ 2, 2' ーアゾピス (4ーメトキシー2, 4ージメチル パレロニトリル)、2,2, - アンピス (-2,4-ジ チルブチロニトリル)、ジメチルー2、2.-Tソピス インブチレート、1、1、1、一アゾピス(1ーシクロヘキ ソブチロニトリル、2-2' -アゾピス (2, 4, 4-メサルー4ーメトキシバレロニトリル、2,2, ーアン **ーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シク** ロヘキサノン ペーオキサイドなどのケトンペーオキサイ 始剤と併用することができるラジカル重合開始剤として メチルバレロニトリル)、2 2′ ーTゾピス (ー2メ サンカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イ **は、例えば、2,2, -アゾピスイソプチロニトリル、** ド類、2、2 – ピス(t – ブチルパーオキシ)ブタン、

1 – ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパ ーオキサイド、1、1, 3, 3ーテトラメチルプチルハ ド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチ イド、Enートリオイグパーオキサイド、ジーインプログ **パーオキシジカーボネート、ジェnープロピルパーオキ** カーボネート、ジーメトキシインプロピルパーオキシジ パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスル ホニルパーオキサイド、1・ブチルパーオキンアセテー オキサイド、a, a' ーピス (1ープチルパーオキンイ ンプロプラ) ハンガン、 インノサアベードキサイド、 ド **ルパーオキシジカーポネート、ジェ2ーエチルヘキシル** シジカーボネート、ジー2ーエトキシエチルパーオキシ **ろくキサノインパーおキサイド、ペンゾイグパーおキサ** ド、セーブチルクミルパーオキサイド、ジークミルパー カーボネート、ジ (3ーメサルー3ーメトキシブチル) クタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイ イドロパーおキサイド、ジー・・ブチルパーおキナイ

低合する。 ト、1-プチルパーオキシイソプチレート、1-ブチル **しト、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチル** パーオキシインプロピルカーポネート、ジー t ープチル パーオキンインフタレート、1-ブチルパーオキシアル カーボネート、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサ ノエート、ジー t ープチルパーオキシヘキサハイドロテ レフタレート、ジー・一ブチルパーオキシアゼレートが パーオキンネオデカノエイト、モーブチルパーオキン2 **ーエチルヘキサノエイト、1 -ブチルパーオキシラウレ**

nープチルー4, 4ージ (tープチルパーオキシ) パレ ルパーオキンクメン、ジー・一ブチルパーオキシドの如 アミノアンベンゼンの哲きアンおよびジアン化合物が利 [0084] これらの魚合開始剤で好ましく用いられる **ナサルベーオキッジインプロピル) ベンセン、セーブサ** き有機過酸化物、アゾピスインブチロニトリル、ジアン ソート、ジクミルパーギキシド、a,a. - FK(t-ものとしては、具体的には、ペンプイルパーオキシド、

しくは7℃以上、更に好ましくは10℃以上となる場合 (以下、反応温度とする) で扱わした場合に、第1のパ 【0085】本発明に係る蜤合関始剤はパーオキサイド **監を分子内に2個以上有するものであり、各々のパーオ** キサイド基の開製反応が起る温度を 1 0 時間半域期温度 と第2のパーオキサイド岳の反応温度(以下、反応温度 2 とする)が5 ℃以上の温度差となるものであり、好ま である。温度差が5℃未満となる場合には生成する重合 本が実質的にランダム共宜合体となり、本発明のトナー ーオキサイド基の反応温度(以下、反応温度1とする) の有する特定な粘弾性挙動を示すことが困難となる。

[0086] 本発明に係る直合開始剤を用いて重合体を 製造するにあたっては大別すると次の2方法により行う ことができる。

【0087】1) 芳香族ピニルモノマー単独または芳香 **あと、本発明に係る重合開始剤を混合し、反応温度1を 採ビニルモノヤーと(メタ)アクリル酸エステルモノャ** →を重量比で20:1~1:1で流合したモノマー組成 基準にして±20℃の任意の反応温度で重合し、次に

ーを重量比で20:1~1:1で混合したモノマー組成 物を添加し、第1段階の反応温度より5℃以上高い温度 タ) アクリル酸エステルモノャーと芳香族ピニルモノャ (メタ) アクリル酸エステルモノマー単独または (メ で魚合する。

単独または (メタ) アクリル酸エステルモノマーと芳香 族ビニルモノマーを重量比で20:1~1:1で混合し [0088] 2) (メタ)アクリル酸エステルモノマー たモノマー組成物と、本発明に係る盧合開始剤を混合

で重合し、次に芳香族ピニルモノマー単独または芳香族 を重量比で20:1~1:1で混合したモノマー組成物 を添加し、第1段階の反応温度より5℃以上高い温度で し、反応温度1を基準にして±20℃の任意の反応温度 ピニルモノマーと (メタ) アクリル酸エステルモノゼー

応温度 1 及び反応温度 2 をもとにして 2 点以上の反応温 [0089] 化学式 (1) ~ (4) で扱わされる重合関 始剤を2個以上併用する場合は、各々の重合開始剤の反 **要で重合体を製造することができる。** [0090] 本発明のトナーの結着樹脂のガラス転移温 度は40~80℃、好ましくは、45~80℃、さちに 好ましくは55~10℃でむることが良い。トナーの格

~20,000であることが良い。トナーの結婚樹脂の 00であることが好ましく、より好ましくは3,000 **魱盘平均分子量(Mw)は10,000~1,500,** 000であることが好ましく、より好ましくは25, 替樹脂の数平均分子曲 (Mn) は2,500~50, 00~1, 250, 000 cb5.

C未満の場合には、トナーの低温定着性は若干改良され **るもの、耐ブロッキング性が悪化し好ましくなく、80** てを超える場合には、トナーの低温定着性が著しく悪化 [0091] トナーの結発樹脂のガラス転移温度が40 する組合があり母ましくない。

が2500未満の場合、又は盧盘平均分子盘 (Mw) が 10000未満の場合には、いずれも耐オフセット性及 **ぴノ又は耐ブロッキング性が悪化する場合があり好まし** くなく、数 P 均分 子 由(M n) が 5 0 0 0 0 を 超 える 場 合、又は<u>重量平均分子量(Mw)が150000</u>を超 える場合には、いずれも低温定着性が損なわれる場合が [0092] トナーの結珞樹脂の数平均分子量 (Mn) あり好ましくない。

【0093】トナーをテトラヒドロフランに溶解し、そ の間波(THF可容分)のゲルパーミエーションクロマ 000~38, 000、より好ましくは15, 000~ 35,000の低分子量倒域、及び分子量50,000 000,000の高分子量領域にそれぞれピークを有し 0,000の飯段に存在するピークがメインピークでも トグラフィ (GPC) による分子量分布測定において、 ~1,200,000、母ましくは80,000~1, 100,000、より好ましくは100,000~1, 分子量12,000~40,000、好ましくは13, ていることが好ましい。 特に分子量12, 000~4 ることが好ましい。

~40,000の低分子量領域にピークが存在するもの **量分布において、分子量12,000~40,000の** の、分子量50、000~1,200,000の萬分子 良される可能性があるものの、低温定着性が悪化する場 000~1, 200, 000の高分子曲領域にピークが 若干改良される可能性があるものの、耐オフセット性が 量領域にピークが存在せず、分子量1,200,000 を超える領域に存在する場合には、耐オフセット性は改 [0094] トナーのTHF可容分のGPCによる分子 存在せず、分子量40,000より大きく50,000 未満の領域にピークが存在する場合には、低温定者性は 悪化する場合があり好ましくなく、分子量12,000 低分子量領域にピークが存在するものの、分子量50, 合があり好ましくない。

存在せず、分子量12,000未満の領域にピークが存 [0095] トナーのTHF可容分のGPCによる分子 **量分布において、分子量50,000~1,200,0** 00の高分子量領域にピークが存在するものの、分子量 12,000~40,000の低分子量倒域にピークが

特開平10-171156

るものの、分子垂12,000~40,000の領域に 0,000未満の領域にピークが存在する場合には、耐 オフセット性は改良される可能性があるものの、低温定 在する場合には、低温定着性は若干改良される可能性が あるものの、耐ブロッキング性、耐オフセット性ともに 悪化する場合があり好ましくなく、分子量50,000 ~1,200,000の高分子盘領域にピークが存在す ピークが存在せず、分子量40,000より大きく5 着性が損なわれる場合があり好ましくない。

量分布において、分子量12,000~40,000の 低分子量領域のみにピークが存在する場合には、耐オフ 分子曲50,000~1,200,000の萬分子曲領 域のみにピークが存在する場合には、定着性が損なわれ 【0096】トナーのTHF可溶分のGPCによる分子 セット性が著しく損なわれる場合があり好ましくなく、 る場合があり好ましくない。 오

[0091] 本発明において、トナーのTHF可容分の GPCによる分子量分布測定において、分子量45,0 00以下の低分子量領域の面積(L)と、分子重45, ន

(L): (H)=1:9~9.5:0.5、好ましくは 2:8~9:1、より好ましくは3:7~8.5:1. 000より大きい高分子量領域の面積 (H) との比が 5の範囲にあることが好ましい。

(L) が9. 5に対して、高分子量領域(H)が0.5 (L) が1に対して、高分子量領域 (H) が9を超える 未満の場合には、低温定着性は若干改良される可能性が あるものの、耐オフセット性、耐ブロッキング性ともに **場合には、耐オフセット性が向上するものの、低温定着** 性が低下する場合があり好ましくない。 低分子量領域 [0098] この面積化において、低温分子量領域

100万であり、Mw/Mnが100以下であることが [0099] 本発明に係る重合開始剤を用いて製造され 5 芳香族ピニルー(メタ)アクリル酸エステルブロック **1** 個合体の分子量は、11 単型型的分子量(Mw)が5000 良く、好ましくはMwが1万~120万であり、Mnが ~200万であり、数平均分子曲 (Mn) が2000~ り、更に好ましくはMwが1万5000~10万であ 5000~70万であり、Mw/Mnが70以下であ 損なわれ好ましくない。

9, Mnii 7000~50 JTh), Mw/Mnii. 5~40であることが良い。 ç

[0100] Mwが5000未満の場合又は、Mnが2 性を違成することが難しく、Mwが200万を超える場 **合又はMnが100万を超える場合には、本発明の目的** である多種多様な紙種に対する良好な定着性を満足する ことが難しく、Mw/Mnが100を超える場合にはト 000米箱の協合には、本路明のトナーのレオロジー特

体は、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法及び乳化重 [0101] 本発明に係る魚合開始剤で製造される重合 ナーの耐ブロッキング性が悪くなる場合がある。

ය

が、好ましくは俗液重合法及び懸濁重合法により製造す 合法いずれの製造法によっても製造することができる

チルスチレン、pーtertーブチルスチレン、pーn -クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン、p-エ n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n - ドデシルスチレンが挙げられるが、好ましくはスチレ [0102] 本発明に係るプコック共重合体に用いられ **ろ芳香族ピニルモノマーとしては、スチレン、ローメチ** ソ、ローメトキシスチレン、ローフェニルスチレン、ロ チルスチレン、2,4ージメキルスチレン、ローnーブ - ヘキシルスチレン、p - n - オクチルスチレン、p -ン、ローメチルスチレン、ローメチルスチレン、ローメ bablo, B-メサルスチレン、ローメサルスチレ

- ヒドロキシエチルが挙げられるが、好ましくはアクリ [0103] (メタ)アクリル敵エステルモノマーとし リル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル 数ドデンル、メタクリル酸2-エチルヘキンル、メタク リル餃ステアリル、メタクリル餃フェニル、メタクリル ル類:アクリル散メチル、アクリル散エチル、アクリル ユニシトを上記(!)~(! ^)の400形態か説明つ **エチルの知き αーメチレン脂肪族モノカルボン酸エステ** 数nーブチル、アクリル数インブチル、アクリル酸プロ ル、アクリル酸2-Lドロキンエチル、メタクリル酸2 てはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタク 数インプチル、メタクリル酸n -オクチル、メタクリル アクリル酸エステルプロック 共重合体は、他のモノマー 数ジメチルアミノエチル、メタクリル歓ジエチルアミノ [0104] 本塾明において、芳智族アーガー (メガ) ピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、 ル、アクリル数2~クロルエチル、アクリル数フェニ アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリ 小穀ブチル、アクリル数2-エチルヘキシルである。 た各プロックに含有することも可能である。

導体もしくはメタクリル酸誘導体;後述のa, B-不餡 [0105] この色のモノマーとしては、エチレン、プ **飽和モノオレフィン類:ブタジエンの如き不飽和ポリエ** ン額:塩化ビニル、塩化ビニリデン、栗化ビニル及び沸 化ピニルの如きハロゲン化ピニル類;酢酸ピニル、プロ テル酸:ピニルメチルエーテル、ピニルエチルエーテル アニケアローケ、NIアニケセケバンーケ、NIアニケ インドール及びN-ビールピョリドンの笞ぎN-ビール 化合物:ピニルナフタリン盤;アクリロニトリル、メタ クリロニトリル及びアクリルアミドの如きアクリル酸誘 ロアコン、ノチコン及びインブチワンの엄キエチァンド アナン製アニケ及びハンンド換アニケの竹もアニケエメ 類:ピロルメチルケトン、ピコパヘキシルケトン及びメ **サテインプロペードケトンの言やパードケトン値:Nー** 及びピニルイングチルエーテ 小の如き ピニルエーテル

和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類が挙げられ

コン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸及びメサコン酸 木物の如き不飽和二塩基酸無木物:マレイン酸メチルハ ル、ファル酸メチルハーフエステル及びメサコン酸メチ ルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステ ル・ジメチルマレイン酸及びジメチルファル酸の加き不 約和二塩基酸エステル;アクリル酸、メタクリル酸、ク ノ酸無水物及びケイヒ酸無水物の如きa, B-不飽和酸 アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニ ルアジピン数、これらの数無水物及びこれらのモノエス テルの如きカルボキシル甚を有するモノマーが挙げられ [0106] さらに、セワイン酸、ツトション酸、イタ の如き不飽和二塩基酸;マレイン酸無水物、シトラコン **蟄無水物、イタコン酸無水物及びアルケニルコハク酸無 ーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレ** イン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハー フエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シト ロトン酸及びケイヒ酸の如きa,BIT餡和酸;クロト ラコン酸ブチルハークエステル、イタコン酸メチルハー 無水物:茲a.B-不飽和敵と低級脂肪酸との無水物 フエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステ

チルメチァンかわる。

し、かつ、トナーの現像性を損なう可能性が低く好まし 12%以下で含有されていることが低温定着性と耐オフ セット性あるいは低温定着性と耐ブロッキング性を両立 [0107] これらの他のモノマーは、ブロック共宜合 体の全モノマーユニット基準で、好ましくは、25%以 下、より好ましくは、18%以下、さらに好ましくは、

ールワックス及びモンタン酸エステルワックスの如き脂 [0108] トナーに含有されるワックスは、低分子量 ポリエチレン、低分子曲ポリプロピレン、マイクロクリ スタリンワックス及びパラフィンワックスの如き脂肪族 脂肪族炭化水緊系ワックスの酸化物;脂肪族炭化水業系 **坊酸エステルを主成分とするワックス類;及び脱酸カル** ナバワクスの如き脂肪酸エステル類の一部または全部を **段化水禁系ワックス:酸化ポリエチレンワックスの如き** ワックスのブロック共宜合物;カルナパワックス、サソ

ナランシン酸、エレオステアリン酸及びバリナリン酸の 鎖のアルキル茲を有する長鎖アルキルアルコール類の如 ステアリン酸、モンタン酸及び長鎖のアルキル甚を有す **加き不飽和脂肪酸類;ステアリンアルコール、アラルキ ハアルコール、ぺくニルアルコール、カルナウビルアル** コール、セリルアルコール、メリシルアルコール及び長 ル類;リモール酸アミド、オレイン酸アミド及びラウリ き包和アグコール盤:ソルアトールの智き多価アグコー ン酸アミドの如き脂肪酸アミド類;メチレンピスステア る長鶴アルキルカルボン酸類の如き飽和直鐵脂肪酸類; 脱酸化したものが挙げられる。さちに、パルミチン酸、 S

アスゴレイン散アミド、ヘキサメチレンピスオレイン酸 リン酸アミド、エチレンピスカプリン酸アミド、エチレ ンピスラウリン酸アミド及びヘキサメチレンピスステア リン酸アミドの如き飽和脂肪酸ピスアミド類;エチレン アミド、N,N,-ジオレイルアジピン殻アミド及び

ゲネシウムの如き脂肪酸金属塩 (一般に金属石けんとい N, N' ージオレイルセベシン酸アミドの如き不飽和脂 UN, N' ージステアリルインフタル酸アミドの쐽き芳 ン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛及びステアリン酸~ われているもの);脂肪族炭化水業系ワックスにスチレ ンやアクリル酸の如きピニル系モノマーを用いてグラフ ト化させたワックス類;ペヘニン酸モノグリセリドの如 き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化合物;植物 **坊酸アミド類;m-キシレンピスステアリン酸アミド及 香族系ピスアミド類;ステアリン酸カルシウム、ラウリ** 性油脂の水紫添加によって得られるヒドロキンル基を有 するメチルエステル化合物が挙げられる。

5乃至160℃の領域、より好ましくは、10~160 【0109】本発明においてトナーは、示意走査熱量計 で浏定されるDSC曲線において、好ましくは、温度6 **ての倒域、さらに好ましくは72~155℃の倒域に吸 熟メインピークを有することがトナーの低温定着性及び**

【0110】さらに好ましくは、トナーは、示整走査熱 量計で測定されるDSC曲線において、過度72~15 5℃の倒설に吸熱メインピークと吸敷サブピーク又は吸 熟ショルダーとを有していることが低温定着, 耐オフセ ット性及び耐ブロッキング性の点で好ましい。 耐オフセット性の点で好ましい。

ンピークが65℃未織の協合には、トナーのガラス転移 トナーの耐ブロッキング性が低下し、160℃を超える 場合には、トナーに含有される結落樹脂のガラス状態か ら容融に至る相変化を滑らかに行うことが阻害される場 [0111] このトナーのDSC曲線における吸黙メイ 温度付近での貯蔵弾性率が低くなりすぎる場合があり、 合があり、トナーの低温定着性が低下する。

独点が70~115℃であるものが良い。 高融点ワック のDSC曲線において、最大吸釈ピークに対応する温度 をワックスの融点と定義すると、ワックスとしては、融 65~190℃であることが好ましく、より好ましくは [0112] トナーのDSC曲線において、温度65乃 量計による温度30~200℃の範囲におけるワックス クス成分の少なくとも2種類で形成されていることが好 ましい。より具体的には、低融点ワックス成分は融点が 至160℃の領域に明瞭な吸熱ピークを形成するために は、使用するワックスが限定される。後述の示蓋走査緊 ワックスにおいても、トナーの低温定着性及び耐高温オ フセット性を向上させるために、機能分離していること が好ましいことから、ワックスは、相対的に融点の低い 低融点ワックス成分及び相対的に融点の高い高融点ワッ 点が65~160℃であるものが好ましく使用される。

もることが好ましい。

特別中10-171156

8

なる場合には、トナーのガラス転移温度付近での貯蔵障 ス成分は、融点が120~160℃であることが好まし く、より好ましくは酸点が125~155℃であり、さ 【0113】低融点ワックス成分の融点が65℃未満と らに好ましくは融点が130~150℃のものが良い。

ラス状態から容融に至る相変化を滑らかに行うことが阻 【0114】低融点ワックス成分と高融点ワックス成分 とを組み合わせて使用することにより、トナーのDSC 由様に形仿の吸戦メインパーク及び吸戦サブピーク又は 性率が低くなりすぎる場合があり、トナーの耐ブロッキ ング性が低下する。高融点ワックス成分の融点が160 **でを超える場合には、トナーに含有される結婚樹脂のガ** 一番される場合があり、トナーの低温定着性が低下する。 ショルダーを好適に形成することができる。

【0115】 更に好ましくはワックスは、低融点ワックス成分と高融点ワックス成分とかちなり、低融点ワック 、成分及び高融点ワックス成分は下配条件

80 4 Tet + Tet 5 110

[0116] [外15] T_m - T n ≥ 20

|式中、TMLは低融点ワックス成分の融点を示し、TMH は高融点ワックス成分の融点を示す。」を満足している

(T_{MI}) と高融点ワックス成分の融点 (T_{MH}) との巻が [0117] さらに、低融点ワックス成分の融点 30万至90℃であることが好ましい。 [0118] 本発明のトナーに用いられるワックスにお く、より好ましくは1/14~4/1であり、更に好ま ことにより、低融点ワックス成分と高融点ワックス成分 性、耐オフセット性を、より向上させることが可能であ いて、低融点ワックス成分と高融点ワックス成分の使用 しくは1/9~2/1である。上記配合割合を満足する 比写は<u>飯</u>量比で1/19~9/1であることが好まし の寄与によってトナーの低温定着性、耐ブロッキング ಜ

[0119] 低融点ワックス成分及び高融点ワックス成 セット性の微妙な調整のために1種以上含有させること ができる。他のワックス成分の含有量は全ワックス量に やして20飷鱼%以下であり、酔点は60~150℃で 分以外に本発明の効果を阻害しない範囲で他の第3ワッ クス成分を、低温定着性、耐ブロッキング性又は耐オフ

ックスをトナーが含有することにより、トナーの低温定 【0120】本発明のトナーにおいて、ワックスは結着 **更に好ましくは3~15重量部である。上記含有量でワ 樹脂100重量部に対して1~20重量部含有させるこ** とが好ましく、より好ましくは2~17直量部であり、 着性、耐ブロッキング性及び耐オフセット性を向上さ 2

せ、さらに、トナー粒子からり遊離ワックス粒子の歯を

緊からなる台成ガスからアーゲ荘により得られるポリメ チャンの成化水栗の蒸留幾分から、あるいはこれらを水 緊舔加して得られる合成段化水栗のワックスがよい。 更 **好ましく用いられる。母体としての炭化水器は、金属酸** ス状成化水繋が多く得られるアーが法(固定触媒床を使 **点ワックス成分としては、分岐の少ない長鎖アルキル甚** ックス;高分子鱼のアルキレンポリマーを熱分解して得 プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶 比物系触媒(多くは 2種以上の多元系)を使用した、一 グラー触媒で笡合した低分子盘のアルキレンポリャーワ られるアルキレンポリャーワックス;一畝化炭栗及び水 方式により数化水業ワックスの分別を行ったものがより 毀化皮幣と水幣の反応によって合成されるポリメチァン ヒドロコール法(流動触媒床を使用)、あるいはワック [0121] 本発明において、好ましく用いられる低階 を有する段化水業ワックスが挙げられる。具体的にはア **ルキレンを高圧下でラジカル <u>歯合あるいは低圧下でチ</u>ー** ワックスが挙げられる。さらに、倒えばジントール法、 用)により得られるワックスが挙げられる。

チレンとのアルコキシドを生成する。この後、加水分解 することにより、長鎖アルキルアルコールを得る。この 様にして得られた長鐵アルキルアルコールは、分岐が少 なくて小さく、さらに分子虫分布がシャープであり、本 [0122] 上記長鎖アルキル吾は末端の一部が水散基 エステル甚、エトキシ茲、スルホニル甚等) で置換 **次の製法により得られる。エチレンをチーゾラー独模を** 用いて重合し重合終了後、敵化して、触媒金属とポリエ されていてもよい。長数アルキルアルコールは倒えば、 及び酸基から誘導される官能 例えばカルボキンル

るアルキレンポリマーワックス:一酸化炭深及び水深か [0123] 本発明において好ましく用いられる高融点 ル基を有する段化水架ワックス及びエチレン・ブロピレ ン共宜合体が挙げられる。具本的には、例えばアルキレ ス:南分子曲のアルキレンポリャーを敷分解して得られ らなる合成ガスからアーゲ缶により得られるポリメチレ ンの炭化水紫の蒸留費分から、あるいはこれらを水紫舔 ワックス成分としては、分岐の少ないより長額のアルキ ンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー 触媒で負合した低分子量のア セキレンポリマーワック 加して得られる合成炭化水業のワックスがよい。

[0124] 上記長鐵アルキル基は末端の一部が水酸基 及び水酸基から誘導される官能基(例えばカルボキンル 甚、エステル甚、エトキシ岳、スルホニル喜等)で置換 されていてもよく、スチレン (メタ) アクリル散 (エス テル)、無ポマレイン酸等と共宜合体を形成していても

00である。低融点ワックス成分のMw/Mnは2.8 以下、好ましくは2.3以下であるのが良い。高融点ワ ックス成分は1,000~25,000の重量平均分子 盘を有し、好ましくは1,500~20,000、さら こ好ましくは2,000~180,000であるのが良 い。高融点ワックス成分のMw/Mnは20以下、好ま するトナーの低温定着性、耐ブロッキング性及び耐オフ ワックス成分は300~2,000の重量平均分子量を 有することが好ましく、より好ましくは350~1,8 しくは15以下であるのが良い。これら条件を摘足して いろワックスは、本発明の重合体を結婚樹脂として含有 セット性、をより向上させることができる。

[0126] 本発明において好ましく用いられる低融点 フックス成分と高融点ワックス成分の組合せとしては、

点ワックス成分の組合せ:低融点炭化水紫ワックス成分 0℃であり、魟蛆平均分子量が400~1,500であ 【0121】(1)低融点段化水業ワックス成分と高融 は分岐の少ない長鎖アルキル甚を有し、融点が70~9 り、Mw/Mnが1.5~2であるものが良い。 別えば以下に挙げる組合せがある。

・プロピレン共重合体であり、融点が120~160℃ であり、重量平均分子量が1,500~20,000で [0129] (2) 低融点段化水製ワックス成分と高限 点置換アルキルワックス成分の組合せ:低融点ワックス [0128] 高融点ワックス成分は分岐の少ない長鎖ア ルキル基を有する段化水器ワックスまたはポリエチレン 成分は、上記(1)で示した低融点炭化水業系ワックス わり、Mw/Mnが2~15であるものが良い。

部に水架原子以外の置換基を有し、置換基としては水酸 基及び/またはカルボキシル基であり、置換基を有する アルキル成分が全ワックス中の50mm%以上含有され るものが好ましい。さらに高融点置換アルキルワックス 成分は、融点が120~150℃であり、重量平均分子 【0130】高融点置換アルキルワックス成分は分岐の 少ない長鎖アルキル甚を有し、末端もしくは分子内の一 量が1,000~10,000であり、Mw/Mnが 成分と同様のものを使用する。 8

発明の目的にそったものである。

高融点ワックス成分の組合せ:低融点置換アルキル系ワ ックスは分岐の少ない長鎖アルキル甚を有し、末端もし くは分子内の一部に水紫原子以外の置換基を有し、置換 **基は水散基及び/またはカルボキシル基であり、置換基** を有するアルキル成分が全ワックス中の40 重量%以上 **含有されているものが好ましい。低融点置換アルキルワ** ックスは融点が80~115℃であり、重量平均分子量 【0131】(3)低融点置換アルキルワックス成分と 8400~1, 5000b, Mw/Mns1. 5~ 1. 5~2. 5であるものが好ましい。 2. 5であるものが良い。

[0132] 高融点ワックス成分は、前記(1)で示し た高融点ワックスと同様のものを使用できる。

20

[0125] 本発明において守ましく用いられる低離点

[0133] (4) 低融点置換アルキル系ワックスと商 独点置換アルキルワックスの組合せ:低融点置換アルキ ル系ワックスは、上記(3)で示した低融点アルキル系

(2) で示した高融点置換アルキル系ワックスと同様の [0134] 高塾点置換アルギル系ワックスは、前記 らのを使用できる。

ワックスと同様のものを使用できる。

ワックスの選択と組合せが重要であり、更に結婚樹脂と [0135] 本発明のトナーにおいて、所成のレオロジ 一的特性を効率良く発現させるためには、結婚樹脂及び ワックスとの適切な混合が重要である。すなわち、結着 **制脂及びワックスが適切に選択されたとしても、これら** の混合が不適切な方法でなされた場合には、本来の良好 なレオロジー的な特性を発揮することができないからで [0136] 本発明のトナーにおいて好ましく用いられ **弾性率結着樹脂成分と高融点ワックス成分と低融点ワッ** [0137] 本発明のトナーにおいて、その粘弾性的な 特徴を発現させるためには、低弾性率結落樹脂成分と高 クス成分とを併せて用いることであり、種々の方法によ る結着樹脂とワックスの配合方法を以下に説明する。

発乾固する方法が挙げられる。さらに、有機溶剤を用い [0139] 本発明の静電荷像現像用トナーは、その帯 **応じて第3のワックス成分をあらかじめ容融混合しても** ずに結着樹脂を加熱溶融しワックスを添加する方法があ を添加する方法である。この場合でもワックスはあらか 具体的には結婚樹脂のみを加熱溶融し低融点ワックス成 分を私加する方法、結着樹脂を有機溶剤に加熱溶解し低 独点ワックス成分を添加後、有機溶剤を蒸発乾固する方 法及び結着樹脂の合成工程で低融点ワックス成分を添加 低融点ワックス成分を含有する結踏樹脂,潜色剤(磁性 体)とヘンシェルミキサーの如き混合機で攪拌混合した 混合機で攪弁混合したのちに容器混練することにより混 合する。ワックスの低酷点成分、高融点成分及び必要に 容剤に加熱溶解し、その後ワックスを添加し、溶剤を蒸 る。これらの方法によりワックスを結婚樹脂中に添加す ス成分を容融混合したものを使用することができる。他 のワックスの添加方法は結婚樹脂の合成工程でワックス じめ溶融混合し成分を調整したものを用いることができ る。他のワックスの称加方法としては、低融点ワックス する方法である。この場合には、高融点ワックス成分は [0138] 一般的には粉砕した個々のワックスを結塔 **柑脂及び着色剤(磁性体)とヘンジェルミキサーの如き** 良い。他のワックスの添加方法としては結婚樹脂を有機 分,高融点ワックス成分及び必要に応じて第3のワック 成分のみを結婚樹脂にあらかじめ添加する方法である。 る場合には、ワックスはあらかじめ低融点ワックス成 のちに落騒飛練することによりトナーに添加される。

特開平10-171156

(20)

を用いても良い。荷電制御剤は、結塔樹脂100重量部 当り0.1~10無量部、好ましくは0.1~5重量部 使用するのが好ましい。

[0140] 植御豊御倒としては、以下のものが掛げら

[0141] 例えば有機金属錯体、キレート化合物、有 **体;芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸** 化合物の金属錯体又は金属塩が挙げられる。他には、芳 香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカル **ポン酸及びその無水物、そのエステル類;ピスフェノー** 機金属塩が挙げられる。具体的には、モノアゾ金属錯 **ルのフェノール銃導体類が挙げられる。** 2

他の金属酸化物を含む酸化鉄:Fe,Co,Niのよう d, Ca, Mn, Se, Ti, W, Vのような金属との [0142] 本発明のトナーを磁性トナーとして用いる タイト、マグヘマイト、フェライトの如き酸化鉄、及び Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, C 場合、磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネ な金属、あるいは、これらの金属とA1, Co, Cu,

鉄 (Fe₃O₄)、三二酸化铁 (γ-Fe₂O₃)、酸 化鉄亜鉛(2 n F e $_2$ O $_4$)、酸化鉄イットリウム(Y [0143] 具体的には、磁性材料としては、四三酸化 3 Fes O₁₂)、酸化鉄カドミウム (CdFe₂ O 合金、およびこれらの混合物が挙げられる。 ន

ジム (NdFe₂O₃)、酸化鉄バリウム (BaFe₁₂. 4)、 酸化鉄ガドリニウム (C d3 F e g ーO 12) 、 酸 19) 、 酸化鉄ニッケル (NiFe_{2.04}) 、 酸化鉄ネガ 鉄マンガン (Mn Fe 2 Oq)、酸化鉄ランタン (La ケル粉(Ni)が挙げられる。上述した磁性材料を単独 で或いけ2種以上の組合せて使用する。特に好適な磁性 化鉄鋼 (Cufe₂ O₄)、酸化鉄鉛 (PbFe₁₂−O O₁₉) 、 敬化鉄マグネシウム (Mg F e ₂ O₄) 、 敬化 F e O 3)、飲粉 (F e)、コバルト粉 (C o)、ニッ **材料は、四三酸化鉄又はッ-三二酸化鉄の微粉末であ**

エルステッド印加での磁気特性が抗磁力20~150エ ルステッド、飽和磁化50~200emu/s (好まし 〈は50~100emu/g)、残留股化2~20em [0144] これらの強磁性体は平均粒径が0.1~2 μm (より年ましくは0. 1~0. 5μm) で、10K

\$

0~200重量部、好ましくは20~150重量部使用 [0145] 結婚樹脂100嵐量部に対して、磁性体1 u/gのものが好ましい。 するのが良い。

料を用いることができる。例えば本発明のトナーを砼性 [0146] 磁性体の他に、着色剤としては、カーボン ブラック、チタンホワイトやその他の顔科及び/又は染 C. 1. #41211211. C. 1. #412112 カラートナーとして使用する場合には、染料としては、

ド4、C. 1. アシッドレッド1、C. 1. ペーシック

ည

電性をさらに安定化させる為に必要に応じて荷電制御剤

<u>(2</u>

特開平10-171156

NCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パ ジジンオレンジG、カドミウムレッド、パータネントレ ストパイオレットB、メチルパイオレットレーキ、コパ レッド1、C. 1. モーダントレッド30、C. 1. ダ C. 1. ペーシックブルー3. C. 1. ペーシックブル 1. ペーシックグリーン6がある。頗料としては、ミネ ラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトール ッド4R、ウオッチングレッドカルシウム猫、エオシン ワーキ、ブリリアントガーミン3B、センガン転、ファ レーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブル B、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグ ー5、C. 1、モーダントブルー7、C. 1、ダイレク ーセネントオワンジGTR、ピランロンオワンジ、ベン **ルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクミリアブルー** イエローS、ハンザイエローG、パーセネントイエロー イレクトブルー1, C. 1. ダイレクトブルー2, C. 1. Tシッドブルー9, C. 1. アシッドブルー15, ー、インダンスレンブルーBC、ピグメントグリーン トグリーン6, C. 1. ペーンックグリーン4, C. リーンGがわる。

る。 マゼンタ用着色版料としては、C. 1. ピグメント レッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 1 成分系現像剤用の非磁性フルカラートナーとして使用す [0147] 本発明のトナーを二成分系現像利用又は-る場合には、着色剤として、次の様なものが挙げられ 8, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 5 1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 1 9, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 3

ş [0151] イエロー用着色磁気としては、C. 1. ピ 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 6 グメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 5, 73, 83, C. 1. パットイエロー1, 3, 20 が挙げられる。

[0152] 非磁性カラートナーにおいて、着色剤の使 用量は結婚樹脂100重量部に対して、0.1~60重 母部好ましくは0.5~50重由部である。

ることにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得 るものでむる。倒えば、フッ化ピニリデン館秘末、ポリ [0153] 本発明のトナーに流動性向上剤を添加 (特 に外添)しても良い。流動性向上剤は、トナーに抵加す

S

3, 84, 100, 109, 121, C. I. ディスパ 染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフル カラー画像の画質の点からより好ましい。 マゼンタ用染 **なとしては、C. 1. ソルペントレッド1, 3, 8, 2** 3. 14, 21, 27, C. 1. ディスパースパイオレ 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 3 7, 38, 39, 40, C. 1. ペーシックパイオレッ 4. 68. 81, 83, 87, 88, 89, 90, 11 6. 207, 209, C. 1. ピグメントバイオレット ースレッド9、C. 1. ソルベントバイオレット8, 1 シャ10台が有路5粒:C. 1. ペーシックフッド1, 11, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, [0148] 上記顔料を単独で使用しても構わないが、 2. 9. 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 19. C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 1 3, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 8 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 6 2. 114. 122, 123, 163, 202, 20 27,28の塩基性染料が挙げられる。 5. 23, 29, 35が挙げられる。 ន

される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミド トブルー6、C. 1. アシッドブルー45又は次式で示 メントブルー2, 3, 15, 16, 17, C. 1. パッ メチル基を1~5個置換した飼フタロシアニン顔料が挙 [0149] シアン用着色顔料としては、C. I. ピグ げられる。

[0150] 9116

カ、微粉末酸化チタン、微粉末アルミナ、それらをシラ オイルにより安面処理を施した処理シリカ、処理敵化チ 末:陸式製法シリカ、乾式製法シリカの加き微粉末シリ ンカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコーン テトラフルオロエチレン微粉末の如きフッ器系樹脂粉 タン、処理アルミナがある。

[0154] 好ましい消動性向上倒としては、ケイ珠ハ ロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であ り、いわゆる乾式缶シリカ又はヒュームドシリカと称さ れるものである。例えば、四塩化ケイ栞ガスの酸水素焔 中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎とな る反応式は次の様なものである。

生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば以下の しく、特に好ましくは、0.002~0.2ょmの簡囲 [0157] ケイ累ハロゲン化合物の蒸気相酸化により *として、0.001~2 mmの適田内であることが好ま 特別 10-171156 様な商品名で市販されているものがある。 内のシリカ微粉体を使用するのが良い。 200 300 380 HS-5 T30 TT600 MOX80 MS-75 EH-5 MOX170 COK84 MS-7 130 M - 5 V 1 5 N 2 0 E (WACKER-CHEMIE GMBH社) # °. (22) AEROSIL (日本アエロジル社) してはそれらも包含する。その粒径は、平均の一次粒径* Wacker HDK N 20 [0156] この製造工程において、塩化アルミニウム 又は塩化チタンの他の金属ハロゲン化合物をケイ禁ハロ ゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属 欧化物の複合徴粉体を得ることも可能であり、シリカと Ca-O-SiL (CABOT SiC1₂ +2H₂ +O₂ →SiO₂ +4HC1

D-C Fine Silica (ダウコーニングCo. 社) Fransol (Fransil社)

おいて、メタノール商定対数によって割定された疎水化 【0159】さらには、数ケイ繋ハロゲン化合物の気相 致化により生成されたシリカ微粉体に疎水化処理した処 度が30~80の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を 理シリカ微粉体がより好ましい。 核処理シリカ微粉体に 処理したものが特に好ましい。

[0160] 疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応 あるいは物理吸着する有機ケイ葉化合物等で化学的に処 は、ケイ栞ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成され 理することによって付与される。好ましい方法として たシリカ微粉体を有機ケイ緊化合物で処理する。

ン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラ [0161] 有機ケイ器化合物としては、ヘキサメチル ジンラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラ ン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシ ラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチ αークロルエチレントリクロルシラン、αークロルエチ **やトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラ ルクロルション、プロムメチルジメチルクロルション、**

キサン梅がある。さらに、ジメチルシリコーンオイルの **ルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビ ニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラ** ン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシ シラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3ージピーグ テトラメチルジシロキサン、1、3ージフェニルテトラ メチルジンロキサンおよび 1 分子当り 2 から 1 2 個のシ ロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個 充のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロ 如きシリコーンオイルが挙げられる。これらは1種ある ン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリ いは2種以上の混合物で用いられる。 ຂ

は、アミノ甚を有するシリコーンオイルで処理した正帯 [0162] 脳動性向上剤として、前述した戟式法シリ カを、次に挙げるアミノ甚を有するカップリング剤或い 電性疎水性シリカを使用しても良い。 6

(23)

特開平10-171156

特開平10-171156

(54)

Hanch, CHach, (OCaha), 43 H₂NCH₂CH₂CH₃Si (OCH₃)₃

Hanchachachisi (OCHs)2

HINCHICHINHCHICHICHISI (OCHI)

HINCONHCHICHICHISI (OC.H.),

Hanchachanhchachachasi (Ocha)

HINCH, CHINHCH, CHINHCH, CHICKISI (OCHI,)

H₂C₂OCOCH₂CH₂NHCH₂CH₂Si (OCH₃)₃

H,C,OCOCH,CH,NHCH,CH,NHCH,CH,CH,Si (OCH,),

H,C,OCOCH,CH,NHCH,CH,NHCH,CH,NHCH,CH,NHCH,CH,CH,SI (OCH,),

H,COCOCH,CH,NHCH,CH,NHCH,CH,CH,SI (OCH,)

H₂N — (O) — Si (OCH₂),

O NHCH;CH;CH2Si (OCH3);

Hanchachanhcha—(O)—Chachasi (Ocha)a

Hanchachanhcha—(O)—chachesi (ocha)

[418]

ても良いし、また帯電性を損ねない範囲でハロゲン等の 基、アルキレン基、フェニレン基はアミンを含有してい ン基を安わし、R3 及びR4 は水架、アルキル基又はア (式中、R」は水器、アルキル甚、アリール揺、又は7 ルコキン基を扱わし、R₂ はアルキレン基又はフェニレ リール基を按わす。但し、上記アルキル甚、アリール * [0166] [外19] 으 HAN (CHACHANH) CHACHACHASI (OCHA) - CH,CH,CH,Si (OCH,) (H2CO) SICH2CH2CH2 - NHCH2 H,CNHCH,CH,CH,Si (OC,H,) (Hacao) Sichachacha (HgC,O),SiCH,CHgCHg

[0167] そのようなアミノ基を有するシリコーンオ イルとしては例えば以下のものがある。 [0168] % * 鎖にアミノ甚を育する部分構造を具備しているアミノ変 [0165] シリコーンオイルとしては一般に孜共の倒

H₃C - NHCONHC₃H₆Si (OCH₃),

置換基を有していても良い。 m及n は正の監数を示

4400 3800 360 830 1900 3800 320 320 8800 7600 2000 3800 (c b s) 1200 9 7 0 250 3500 750 3500 1700 2300 SF8417(トーレ・シリコーン社製) X-22-3801C (信茲化学社製) X-22-3680 (信慈化学社製) X-22-380D (倍級化学社製) KF393 (価類允卯扚駅) KF857 (価格に砂岩製) KF860 (価額允卯行駁) KF861 (信雄化学社製) KF862 (信越化学社製) KF864 (信越化学社製) KF865 (価級冗争対数) KF383 (<equation-block>超化学社製) KF369 (福樹化學社製

\$ [0170] 流動性向上剤は、BET帯で剗庇した鐘繋

μm (より好ましくは、3~8μm) を有することが解 ルミキサーの如き混合機により充分混合し、トナー粒子 像性,画像濃度の点で好ましく、小粒径トナーであって 【0173】さらに、浜磐杵向上並とトナーをヘンシェ **数画に流動性向上剤を有するトナーを得ることができ** も良好に加熱加圧定着され得る。

[0174] 本発明のトナーのレオロジー特性の測定及

【0175】(1)トナー及び結踏樹脂のレオロジー特 **びその他の物性の測定方法を以下に示す。**

50 柱の割定

て樹脂類を互いに相溶せしめ、溶融混練物を冷却固化後

に固化物を粉砕し、粉砕物を分級して本発明のトナーを 【0172】本発明のトナーは、重盘平均粒径3乃至9 アミン当由 1700 25℃における粘度 得ることができる。 1300 X-22-3810B (信磁化学社製) (g/eqiv)で、分子曲を1分子あたりのアミン数 [0169] アミン当量とは、アミン1個あたりの当量 性シリコーンオイルなどが用いられる。

ルーダーの如き熱湿凝機を用いて溶融、捏和及び練肉し 吸着による比較面積が30m² / B以上、好ましくは5 [0171] 本発明の静電荷像現像用トナーを作製する ルの如き混合機により充分混合し、ニーダー、エクスト $0\,\mathrm{m}^2$ / g 以上のものが良好な結果を与える。トナー 1には結婚樹脂、着色剤及び/又は磁性体、荷亀制御剤ま たなみの街の窓台燈を、ヘンショグミギャー、 ボーグミ 00重量部に対して流動性向上剤0.01~8重量部、 好ましくは0. 1~4重量部使用するのが良い。

粘溶杆剤定液間(レオメーター)KDA-II型(レオ メトリックス社製)を用いて制定を行う。

9 mm、弾性卒が低い場合には直径25mmのパラレル [0176] 測定治具:導性 本が高い場合には直径 7. プレートを使用する。

たは直径約25mm,厚さ2~3mmの円盤状就料に成 容融後に直径約8mm, 高さ2~5mmの円柱状故料ま [0177] 劉定武将:トナーまたは結婚相脂を加熱。 型して使用する。

測定蚤の数定:初期値を0.1%に数定し、自動測定キ [0178] 側応周抜数:6.28ラジアン/秒 **ードに卜쐴所か作り。**

[0179] 女 本の 中央 補正:自動 創 定 モードに た 閾

[0180] 測定温度:25℃より150℃までの毎分

1 との割合で昇温する。

[0181] 測定結果の例を図1に示す。 [0182] (2) ワックスの融点測定

示芸測定熟盘計 (DSC測定装置), DSC-7 (パー キンエルマー社製)を用いてASTM D3418-8 [0183] 盥师女女は2~10mg、卒状しくは5m g を積密に辞金する。

2に難じて測定する。

[0184] これをアルミパン中に入れ、リファレンス 0℃の間で、昇温速度10℃/minで常温等位下で削 として空のアルミパンを用い、測定温度範囲30~20 定を行う。 [0185] この昇温過程で、温度30~200℃の範 国におけるDSC曲様のメインピークの段繁アークが命 [0186] この吸燃メインパークの温度をもってワッ クスの融点とする。

上記ワックスの融点の測定と間様にして、トナーの昇温 [0187] (3) トナーのDSC曲級の選応 過程におけるDSC曲線を測定する。

[0188] (4) 結発樹脂のガラス配移温度 (Tg)

キンエルマー社製)を用いてASTM D3418-8 示整走査熱量計 (DSC測定装置), DSC-7 (パー 2に知じて測応する。 [0189] 盥侃観並45~20mg、年末16110 [0190] これをアルミパン中に入れ、リファレンス として空のアルミパンを用い、測定温度範囲30~20 0℃の間で、昇温速度10℃/minで常温等湿下で測 mgを積密に秤盘する。

[0192] このときの吸熱ピークが出る前と出た後の [0191] この昇温過程で、温度40~100℃の範 国におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

明におけるガラス転移温度TBとする。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 徴定 カラム:GMH – H T 3 0 c m 2 連 (東ソー社製) [0193] (5) ワックスの分子量分布の測定 装置:GPC-150C (ウォーターズ社)

怒棋:o-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール称 â

周度:135℃

減滅: 1.0ml/min

試料: 0. 15%の試料を0. 4m1住入

分子量較正曲線を使用する。さらに、MarkーHou 【0194】以上の条件で測定し、試料の分子盘算出に あたっては単分散ポリスチレン模塑試料により作成した wink粘度式から導き出される模算式でポリエチレン [0195] (6) 重合体、トナーの結婚樹脂及びトナ -のTHF可容分の分子量分布の測定

負貸することによって貸出される。

GPCによるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定

ルに茶通し (130℃, 15分) したものを用いる。故 料濃度として0,05~0.6重量%に調整した樹脂の **試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分** 布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製さ る。核量線作成用の標準ポリスチレン資料としては、例 文氏, Pressure Chemical Co. 製 1×10^4 , 1. 1×10^5 , 3. 9×10^5 , 8. 6 い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン歓料を用 いるのが適当である。検出器にはRI (屈折率) 検出器 【0196】40℃のヒートチャンパー中でカラムを安 定化させ、この温度におけるカラムに、裕媒としてテト **試料が結着樹脂原料の場合は、結着樹脂原料をロールミ** $2. 1 \times 10^{3}, 4 \times 10^{3}, 1.75 \times 10^{4}, 5.$ ×105, 2×10⁶, 4, 48×10⁶のものを用 ラヒドロフラン(THF)を毎分1m1の流速で流す。 THF杖枓用約を50~200u1往入して拠定する。 れた検母線の対数値とカウント数との関係から算出す あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 imes 10^2$ を用いる。 ន

[0197] カラムとしては、103 ~2×106 の分 ゲルカラムを複数組合せるのが良く、例えば、Wate 04, 105の組合せや、昭和電工社製のshodex KA-801, 802, 803, 804, 805, 8 子量傾岐を的臨に測定するために、市販のポリスチレン rs社製のμ-styragel 500, 10³, 1 06,807の組合せが好ましい。

[0198] 次に本発明の画像形成方法に関して説明す

[0199] 図2及び図3を参照しながら、本発明の画 像形成方法を実施し得る画像形成装置の一例について説 明する。一次希電器2で静電荷像保持体(感光体)1数

S

ペースラインの中間点の線と示蓋処曲線との交点を本恥

5分離された記録材Pは、ヒータ21を内包している加 2.3を内包している現像スリーブ4とを具備する現像器 9の磁性トナー13で静電潜像を反転現像又は正規現像 により現像する。現像領域において感光体1の導電性基 2により交互パイアス,パルスパイアス及び/又は直流 **パイアスが印加されている。磁性トナー像は、中間転写** 体を介して、又は、介さずに転写材へ転写される。 記録 材 P が搬送されて、転写部にくると転写帯電器3により 記録材Pの背面(感光体側と反対面)から正極性又は負 極性の帯電をすることにより、感光体装面上の負荷電性 **磁性トナー像または正荷電性磁性トナー像が記録材P上** へ静電転写される。除電手段22で除電後、感光体1か 熱加圧ローラー定着器 7 により記録材 P 上のトナー画像 **ザ光による路光5により静電階像(例えば、イメージス** F11と、駐板N1, N2, S1及びS2を有する駐石 **体16と現像スリーブ4との間で、パイアス印加手段1** キャコングによりデジタル階像)を形成し、鉛粒グレー 面を負極性又は正極性に答覧し、アナログ観光又はレー は、加熱加圧定着される。

[0200] 転写工程後の感光体1に残留する磁性トナ 一は、クリーニングブレード8を有するクリーニング年 段で除去される,クリーニング後の感光体1は、イレー ス醇光6により除聞され、再度、一次帯電器2により帯 電工程から始まる工程が繰り返される。

光体1と現像スリーブ4の間隙と同等又は間隙よりも薄 むように回転する。非磁性の円筒状の現像スリーブ4の 内部には、磁界発生手段である多極永久磁石(マグネン トロール) 23が回転しないように配されている。現像 300mm)且つ均一に規制して、現像領域における感 を調節することにより、現像スリーブ表面速度が感光体 1の装面の速度と装質的に等速、もしくはそれに近い速 度となるようにする。 磁性ドクターブレード17として い。現像領域において現像スリーブ4に交流パイアスま もよい。この交浪パイアスは「が200~4,000円 は、現像部において静電荷像保持体1接面と同方向に進 よって、磁性トナー粒子はトリボ電荷が与えられる。さ m)、多極永久鉛石の一つの磁極位置に対向して配置す い磁性トナー層を形成する。現像スリーブ4の回転速度 鉄のかわりに永久路石を用いて対向路極を形成してもよ たはパルスパイアスをパイアス手段12により印加して [0201] 静電荷像保持体 (例えば感光ドラム) 1は く。トナー担持体としての非磁性円筒の現像スリーブ4 かつ現像スリーブ4の安面と磁性トナー粒子との摩擦に らに欽慰の路告 ドクタープレード 1.7 を円筒状の現像ス ることにより、欿性トナー層の厚さを薄く(30μm~ 器9内の磁性トナー13は現像スリーブ4に強布され、 感光層15及び導電性基体16を有し、矢印方向に動 リーブ4の安西に近後して(間隔50mm~500m

S [0202] 現像部における磁性トナー粒子の転移に際 z、V_{pp}が500~3,000Vであれば良い。

帝閏平10-171156

パイアスの作用によって砼性トナー粒子は静電荷像側に し、戯光な面の静電的力及び交流パイアスまたはパルス

[0203] 発和プレード11のかわりに、シリコーン ゴムの如き弾性材料で形成された弾性ブレードを用いて 甲圧によって磁性トナー層の層厚を規制し、現像スリー イ上に磁性トナーを塗布しても良い。 [0204] 図5は、本発明の画像形成方法を実施し得 る画像形成装質の他の例を示す。

り、現像スリーブ108にはバイアス印加手段109に 13により記録材Pの背面(感光ドラム側と反対面)か ら電圧印加手段114で帯電されることにより、感光ド ラム101の装面上に形成されているトナー画像が接触 101から分離された記録材Pは、定着手段としての加 ジタル猫像が、ホッパー103内の路柱トナー104に において感光ドラム101の導電性基体は接地されてお 来ると、転写手段としての接触(ローラー)転写手段1 低写手段113で記録材P上へ転写される。 成光ドラム 敷加圧ローラー定着器 1 1 7 に搬送され、歓定着器 1 1 7 によって記録材P上のトナー画像の定着処理がなされ 【0205】一次帯電手段としての接触(ローラー) 帯 **粗手段119により静電荷像保持体としての感光ドラム** 101の数面を負極性に脊髄し、レーザー光の観光11 5によるイメージスキャニングによりデジタル階像が感 **ブ108が具備されている現像装置によって、上記のデ** よって反転現像される。図5に示すように、現像領域D アスが印加されている。記録材Pが搬送されて転写部に 光ドラム101上に形成される。トナー層厚規制部材と しての海性規制プレード111を有し、多極永久臨石1 0.5が内包されているトナー担持体としての現像スリー より交互パイアス、パルスパイアス及び/又は直流パイ ន 8 2

[0206] 転写工程後の欧光ドラム101に残留する れ、再度、一次帯電手段としての接触(ローラー)帯電 手段119による帯電工程から始まる上記工程が繰り返 **欲性トナー104は、クリーニングブレード118aを** 育するクリーニング手段118で除去される。残留する **欧性トナー104が少ない場合にはクリーニング工程を** 省くことも可能である。クリーニング後の欧光ドラム1 01は、必要によりイレース観光116により除道さ 2

年段である多極永久磁石(マグネットロール)105が 回転しないように配されている。現像剤容器103内の (即ち、静電潜像保持体) 101は感光層及び導電性基 体を有するものであり、矢印方向に動く。トナー担特体 である非陸性の円筒の現像スリーブ108は、現像領域 Dにおいて感光ドラム101の表面と同方向に進むよう に回転する。現像スリーブ108の内部には、磁界発生 **磁性トナー104は、現像スリーブ108上に塗布され** [0207] 上記の一連の工程において、 慰光ドラム

[0208] 上述の本発明の画像形成装置をファクシミ データをプリントするための腐光になる。図6はこの場 リのプリンターに適用する場合には、光像腐光しは受信 命の1例をプロック図で示したものである。

は所定の画像ゲータが記憶される。プリンタコントロー [0209] コントローラー131は画像観覧部130 とプリンター139を制御する。コントローラー131 の全体はCPU137により制御されている。画像純敬 部からの航政データは、送信回路133を通して相手局 に送信される。相手局から受けたデータは受信回路13 2を通してプリンター139に送られる。画像メモリに ラー138はプリンター139を制御している。134 は電話である

リンタコントローラー138に複合化された1ページの して投稿されたリモート端末からの画像情報)は、受信 回路132で復調された後、CPU137は画像情報の 複号信号を行い順次画像メモリ136に格納される。そ した、少なくとも1ページの画像がメモリ136に結婚 は、メモリ136より1ページの画像情報を読み出し人 は、CPU137からの1ページの画像情報を受け取る トトのページの画像在独的駅を作りべく、 プリンタ13 [0210] 回線135から受信された画像 (回線を介 されると、そのページの画像に録を行う。CPU137 画像情報を送出する。プリンタコントローラー138

[0211] 尚. CPU137は、プリンタ139によ [0212] 以上の様に、画像の受信と記録が行われ る記録中に、次のページの受信を行っている。

|0214|| 本発明の重合体の製造:

で加熱し、第1段階の重合反応として、スチレンモノマ なる第1のモノマー組成物を2時間かけて滴下し、その **音・撹拌機,温度計,蛋素導入管及び滴下装置を偏えた** 反応容器に投入した後に登業を通気しながら 1 0 0 ℃ま (2-5) 2. 3 塩量部及びキシレン100 重量部から - 78 重量部、ラジカル重合開始剤として例示化合物 温度で8時間保持した。次に第2段階の重合反応とし (製造例1) 雑製したキツレン200届曲部を、設流

モノマー22重量部及びキシレン50重量部からなる第 2のモノマー組成物を1時間かけて満下し、その温度で て、反応容器を120℃まで加熱してアクリル酸ブチル 5時間保持し重合反応を終了し、重合体(1)のキシレ [0215] 得られた重合体 (1) のキシレン溶液から **陝圧下でキシレンを留去することにより重合体(1)の** 固形物を得た。

[0216] 得られた重合体 (1) は、Mw=1890 0, Mn = 9800, Mw/Mn = 1, 9, Tg = 6 8℃であった。

[0217] 得られた<u>氪</u>合体 (1) の H−NMRスペ なる重合体(19)の¹ H-NMRスペクトルと比較し たところ、重合体 (1) では一部、ランダム共重合体が 生成しているが、同時にアクリル酸プチルモノマーユニ ットのみから構成されるプロック重合体に起因すると推 これを図8に示す比較製造例1のランダム共重合体から クトルを測定したところ、図りに示す様な結果を得た。 定される新たなシグナルを3.8 p p m付近に検出し 【0218】(製造例2)第1段階の重合反応としてモ ブチルモノマー81重曲部とし、第2段階の重合反応とし てアクリル酸ブチルモノマー22 重量部とした以外は製 ノダーガスチワンモノダー10 重虫部、ダワイン酸モノ 造例1と同様にして、餌合体(2)を得た。

[0219] 得られた重合体 (2) は、Mw=1990 0. Mn=8100、Mw/Mn=2. 5であり、Tg =62. 4℃であった。

5) 2. 3 重量部及びキシレン8 0 重量部からなる第1 のモノマー組成物を用い、第2段階の重合反応としてス チレンモノセー18 重量部及びキシレン50 重量部から なる第2のモノマー組成物を用いた以外は製造例1と同 [0220] (製造例3) 第1段階の重合反応としてア クリル餃ブチルモノマー22重量部、例示化合物(2・ 様にして、重合体(3)を得た。

[0221] 得られた重合体 (3) は、Mw=2910 0, Mn=12400, Mw/Mn=2, 4, Tg=6 8℃であった。 [0222] (製造例4) ラジカル館合開始剤として例 示化合物 (3-4)を用いて第1段階の重合反応を90 てで7時間行ない、第2段階の重合反応を115℃で8 93

[異构例] 以下、実相例によった本題明を説明する。

寺間行なった以外は製造例1と同様にして、 重合体

(28)

[0223] 得られた重合体 (4) は、Mw=2450 0, Mn=12300, Mw/Mn=2. 0, Tg=6 9℃であった。

行なった以外は製造例1と同様にして、重合体(5)を 【0224】(製造例5)ラジカル重合開始剤として例 1. 5重量部を用いて、第1段階の重合反応を75℃で 6時間行ない、第2段階の重合反応を105℃で7時間 示化合物 (1-2) 1重量部と例示化合物 (1-3)

[0225] 得られた重合体 (5) は、Mw=1690 0, Mn=7700, Mw/Mn=2. 2, Tg=5 7℃であった。 【0226】 (製造例6) ラジカル重合開始剤として例 示化合物 (3 – 3) 2 重量部を用い、第1段階の重合反 応を113℃で4時間行ない、第2段階の重合反応を1 40℃で5時間行なった以外は製造例1と同様にして、 重合体(6)を得た。

[0227] 得られた重合体 (6) は、Mw=2190 0, Mn=9500, Mw/Mn=2, 3, Tg=6 1 してであった。

チルモノマー17 重量部に変更した以外は製造例1と同 て、第1のモノマー組成物のモノマーをスチレン51重 2段箔の重合反応において、第2のモノマーを組成物の 量部とアクリル酸プチルモノマー 6 重量部に変更し、第 モノマーをスチレンモノマー20重量部とアクリル酸ブ [0228] (製造例7) 第1段階の重合反応におい 様にして、重合体(7)を得た。

[0229] 得られた重合体 (1) は、Mw=2340 0, Mn = 9100, Mw/Mn = 2. 6, Tg = 58. 2 ℃であった。

化合物 (3-2) 2重量部に変更した第1のモノマー組 成物を用いて第1段階の重合反応を75℃で6時間行な [0230] (製造例8) 反応溶媒をキシレンかちトル った後、反応容器の温度90℃として5時間重合反応を 行なった後、製造例1と同様にして第2段階の重合反応 エンに変更して、さらにラジカル重合開始剤として倒示 を行なって重合体(8)を得た。

[0231] 得られた重合体 (8) は、Mw=2350 0, Mn=11000, Mw/Mn=2. 1, Tg=6 9℃であった。

貧量部からなる第2のモノマー組成物を2時間かけて満 2. 2 重合部及びキシレン50重量部からなる第1のモ リル酸ブチルモノマー22重量部、ラジカル重合開始剤 として例示化合物(2-5)2重量部及びキシレン50 ノマー組成物を用いて第1段階の重合反応を75℃で4 時間行ない、次に反応容器の温度を90℃として、アク [0232] (製造例9) スチレンモノマー50 亀量 部、ラジカル重合開始剤として例示化合物(3-2)

下し、その温度で3時間保持した。次に反応容器の温度 **存留平10-171156**

[0233] 得られた風合体 (9) は、Mw=2080 を120℃としてスチレンモノマー28 血量部とキシレ ン50重量部からなる第3のモノマー溶液を2時間かけ て滴下し、その温度で4時間保持し狙合反応を終了した 0, Mn=8100, Mw/Mn=2, 6789, Tg 以外は製造例1と同様にして、盤合体(9)を得た。 =53.3℃であった。

ノマー10重量部に変更し、ラジカル重合開始剤の使用 用いて、第1段階の重合反応を82℃で12時間行なっ た後、反応容器の温度を95℃として10時間反応を行 [0234] (製造例10) モノマーとしてスチレンモ 量を0、07重量部に変更した第1のモノマー組成物を なった後、製造例1と同様にして第2段階の重合反応を 行なって重合体(10)を得た。 2

[0235] 得られた重合体 (10) は、Mw=381 000, Mn=148000, Mw/Mn=2. 673 9. Tg=54. 1℃であった。

【0236】(製造例11)スチレンモノマー12 重量 部、ラジカル重合開始剤として側示化合物(3-3) ន

0. 15 重量部及びキシレン50 重量部からなる第1の モノマー組成物を用いて第1段階の重合反応を98℃で 保持して第2段階の重合反応を終了することにより、重 28重量部を1時間かけて満下してその温度を20時間 10時間行ない、次に反応容器の温度を123℃にし、 第2のモノマー組成物としてアクリル酸ブチルモノマー 6体(11)を得た。

[0231] 得られた重合体 (11) は、Mw=461 000, Mn=177000, Mw/Mn=2. 6, T 8=57.5℃であった。

量部に変更した第1のモノマー組成物を用いて第1段階 [0238] (製造例12) モノャーをスチレンモノャ - 12個無蛇でジアニケスンガンホントー0.005組 の重合反応を行なった以外は製造例9と同様にして、重 6体 (12)を得た。 . 8

[0239] 得られた風合体 (12) は、Mw=549 000, Mn = 189000, Mw/Mn = 2.9, T

【0240】(製造例13)モノマーとしてスチレンモ 量部に変更した第1のモノマー組成物を用いて第1段階 のラジカル重合を行なった以外は製造例10と同様にし ノヤー68低曲部とやワイン酸モノブサルモノヤー4個 g=57.6℃であった。 6

[0241] 得られた重合体 (13) は、Mw=473 000, Mn=169000, Mw/Mn=2.8, T て、鼠合体 (13) を得た。

(10) 50 重量部をキシレン400 重量部に溶解して [0242] (製造例14) 製造例10で得た重合体 =57.9℃であった。

反応容器に投入した以外は製造例1と同様にして、重合

存(14)を律た。

S

[0243] 得られた氫合体は、Mw=103000、 Mn=9700, Mw/Mn=10. 6, Tg=56. 3とであった。

[0244] (製造例15) 製造例8において、第1段 路の魚台反応終了時点で反応溶媒であるトルエンを可能 なかぎり加熱することなく域圧留去することにより、分 子内に重合開始剤に由来する過酸化物基を有する中間体 (1) を得た。

得られた影適樹脂粒子を福別し、水洗し、乾燥して重合 [0245] この中間体 (1) を固形分に換算して30 **11年前となる量と、ステレンモノマー50重量部、アク** ノマー組成物を調製した。還流音,撹拌機,温度計及び 童架導入管を備えた反応容器に投入された0.1 重量% のポリアニルアルコール 0. 1 無量%を含む脱気した脱 て懸濁液を調製した。反応容器を7.3℃まで加熱してそ の温度で5時間反応を行なった。次に反応容器を95℃ りル餃ブチルモノマー20 重量部及び 1 ーアミルパーホ キシ2-エチルヘキサノエート0.2mm部からなるモ イオン水250 国由部に、上記モノセー組成物を投入し まで昇温して更に2時間反応して重合反応を終了した。 存 (15) を移た。

|0246| 得られた重合体 (15) は、Mw=181 000, Mn=14500, Mw/Mn=12. 5, T g=58. 4℃であった。

[0248] 得られた重合体 (16) は、Mw=238 **知量部、ジアニルベンゼンモノターの、01 重量部とし** [0247] (製造例16) 製造例15において、中間 **体(1)を熔解するモノャー組成物のモノャーをスチレ** ンモノマー50鱼由部、アクリル散プチルモノマー20 000, Mn = 119000, Mw/Mn = 20.0, た以外は同様にして、重合体(16)を得た。 Tg=58.1℃であった。

[0249] (製造例17) 製造例1において、重合反 **応を行う前にキツレン200塩盘部に融点69.3℃の 段化水繋系ワックスを1.4 重量部添加した以外は同様に** して重合反応を行うことにより、敗化水難ワックスを含 有する風台体 (17) を得た。

[0250] 得られた氫合体 (17) は、Mw=231 00, Mn = 7900, Mw/Mn = 2. 9, Tg = 60. 3℃であった。

[0252] 得られた重合体 (18) は、Mw=482000, Mn=173000, Mw/Mn=2、8、T [0251] (製造例18) 製造例11に於て、館合反 応を行う前にキシレン200<u>重量</u>部に融点135℃のポ リプロプレンワックスを9重量部添加した以外は同様に して簠合反応を行うことにより、炭化水器ワックスを含 有する風合体(18)を得た、

影濁重合法により製造したスチレン・アクリル酸プチル共重合体(Mw=51 30重量部 000, Mw/Mn=2. 6, Tg=61. 3°C) **組合**体(1)

ル<u>菌合関</u>結剤量を5.<u>類量部とした以外は同様にして重合</u> 反応を行うことにより、**第**合体(1.9)を得た。 [0253] (製造例19) 製造例1において、ラジカ

[0254] 得られた重合体 (19) はMw=1130 0, Mn = 4500, Mw/Mn = 2. 5, Tg = 61 してたあった。

下装置を備えた反応容器に投入した後に霊衆を通気しな [0255] (比較製造例1) 権製したキツレン200 **魚田部を、遠流管,撹拌機,温度計,査業導入管及び簡** 部、アクリル酸プチルモノマー22重量部、ラジカル重 がら110℃まで加製し、メチレンモノター18 重量

合開始剤として倒示化合物(2-5) 2. 3 重量部及び キシレン100 重量部からなるモノマー組成物を2時間 かけて滴下し、その温度で8時間保持して重合反応を終 アすることで重合体 (20) を得た。

[0256] 得られた重合 (20) は、Mw=1320 0, Mn = 5700, Mw/Mn = 2. 3, Tg = 60. 4℃でむった。 [0257] 得られた氫合 (20) の1 H-NMRスペ [0258] (比較製造例2) スチレンモノャー18重 量部、アクリル酸プチルモノマー22重盘部及びラジカ ル戯合関格樹として倒示化合物(2-5)の,15重量 部からなるモノマー組成物を、0. 1 簠曲%のポリビニ ルアルコールを含む脱気した脱イオン水250重量部を いれたオートクレーブに投入し、90℃で8時間重合反 むを行ない、次に110℃まで加熱して3時間反応を行 クトルを測定したところ図8に示すような結果を得た。

[0259] 得られた重合体 (21) は、Mw=426 000, Mn = 164000, Mw/Mn = 2. 678 9. Tg=60. 9℃であった。 ಜ

なって笡合体 (21) を得た。

【0260】(比較製造例3)ラジカル重合開始剤を過 数化ペンンイル3重量部とした以外は比較製造例1と同 僚にして比較用重合体 (22)を得た。

[0261] 得られた氫合体 (22) は、Mw=121 00, Mn=5900, Mw/Mn=2. 1, Tg=6 1でであった。

[0262] (比較製造例4) 製造例15で使用した中 間体 (1) に代えて重合体 (20) 30 重量部を使用し た以外は製造例15と同様にして重合体(23)を得 [0263] 得られた重合体 (23) は、Mw=179 000, Mn=7900, Mw/Mn=22. 7, Tg [0264] (英指例1)

7 0 氫母部

[0265] 上記の樹脂混合物を有機溶剤に溶解し均一

(30)

な容液状態とし、域圧下有機溶剤を留去して結着樹脂組 兵を(A)を命た。

[0266] 得られた結踏樹脂組成物 (A) は、ガラス*

(a) 結婚樹脂組成物 (A)

(b) 磁性体: (平均粒径0.2 mm)

(d) ワックス:ポリプロピレンワックス (エチレンを約5重量%共宜合した (c) モノアゾ金属錯体: (负荷電性制御剤)

ワックス; 融点135℃, Mw=8500, Mn=1100)

[0268] 上記材料をヘンシェルミキサーで前混合し 10 した。

た後、130℃で二軸混練押出機によって容融混練を行 後、ジェット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕し、更 に風力分級機を用いて分級し、重量平均拉径6.4 m た。この磁性トナー粒子100重量部に対し、負荷電性 1. 0 重量部をヘンジェルミキサーにて外部添加して磁 なった。飛鞍物を放冶後、カッターミルで相粉砕した の負荷電性施録性磁性トナー粒子(磁性トナー)を得 映水性乾式シリカ(BET比数面積300m² /g) 和トナー (1) とした。

[0269] 得られたトナーは、トナーのTHF可容分 のGPCによる分子量分布において、分子量18200 にメインピークを及び分子曲413000にサブピーク

mmの円柱状試料を作製し、常法に従って直径7.9m mのセレイテッド型のパラレルプレート上に固定し、貯 蔵浄性率及び損失導性率の温度依存性を測定した。 弾性 [0270] この磁性トナーのレオロジー特性を測定す るためにトナーを加熱、容融し、直径約8mm,高さ3 率の温度依存性の測定結果を図1に示す。

[0271] ワックスの分散性を評価するために上記磁 性トナーを光学顕微鏡に偏光板をとりつけて低倍率(約 30倍)で一視野中の約500個のトナー粒子を観察し たところ、遊離したワックスの存在を示す輝点は視野に 9~10点みられるだけであり艮好であった。

[0272] この磁性トナーを図5に示すデジタル模写 摄(キャノン製G P - 2 1 5)に用いて 1 0 万枚の連続 画出し耐久を行なった。

ローラー及び加圧ローラーを有する加熱加圧手段で定着 数光ドラムに、一次帯観器で-100Vに帯幅し、レー げ光によって イメージスキャンニングによりデジタル樹 像を形成し、4極の磁極(現像磁極は950ガウス)を 加した。戯光ドラム上の磁性トナー像を転写手段によっ **営光ドラムから分離し、普通紙上の磁性トナー像を加熱** [0273] デジタル複写機においては、直径30mm のアルミニウム製シリンダー上にOPC感光層を有する 育する固定磁石を内包している現像スリーブにより摩擦 [0214] 現像スリーブには、直流パイアス-600 V及び交消パイアスV_{pp}800V(1800Hz)を印 て普通紙に静電転写し、普通板を除電して後に普通紙を **帯電された負帯電性絶縁性磁性トナーで反転現像した。**

*転移温度 6 1. 6℃、数平均分子盘(Mn) 1 2 2 0 特開平10-171156 0、 簠圉平均分子圉 (Mw) 149000でむった。

100魚曲部

90年中部

2 角虫部

1. 4、10万枚耐久終了時点で1. 43とほとんど変 良好であった。10万枚耐久終了時点でOPC啓光ドラ ム上を詳細に観察したとろこ、遊離したワックスの付着 もみられずOPC欧光ドラム装面にも目立つ損傷はみら hなかった。画像上にはOPC感光ドラム安面の損傷に 化セず、ライン画像の飛散,太りの如き画質変化もなく [0275] 画像濃度は耐久初期 (1~10枚目) E因すると推定される画像欠陥はなかった。

ラーを回転させ、温度制御装置をとりつけて、100~ 250℃の範囲で定着ローラーの温度を変えられる様に **汝造した。定着テストは温度3~5℃に制御された恒温** 槽内で実施し、定着ローラーが槽内温度と一致したのを が130℃に適した直後に $60\,\mathrm{g}/\mathrm{m}^2$ の転写紙を用い 8 0 g/m² 及び1 2 0 g/m² と順改変えて定着テス し、外部駆動装置をとりつけ150mm/秒で定着ロー 確認後に電源を投入し、上部ローラー(加熱ローラー) て定着テストを行なった。次に転写紙を50g/m², [0276] 次にデジタル複写機の定着器をとりはず トを実施した。 ន

[0211] 以上の様な定着テストの結果、60g/m 低下皡は、9%,21%及び24%と実用上問題ないレ ベルであった。50℃に温度制御された恒温槽内に20 2 及び 1 2 0 2 1 2 2 の各転写紙を用いた場合の譲度 2.で濃度定価率17%でわり、50g/m², 80g/ 日間放置して耐ブロッキング性試験を行なったところ、 8

(2)を得た。トナーの物性及び評価結果を数1及び2 [0278] (実施例2) ワックスを配点69℃の皮化 水業系ワックス2重量部と実施例1で用いた融点135 **でのポリプロピレンワックス3重量部とを溶融混合して** 調製した低融点ワックスと高融点ワックスの均一混合物 を使用した以外は、実施例1と同様にして铅性トナー 流動性の変化はみられず良好であった。

C、重合体(1)70重量部と重合体(13)30重量 を留去して調製した結着樹脂組成物(B)を用いた以外 [0279] (実施例3) 結踏樹脂組成物 (A) に代え は、実苞倒1と回模にして铅柱トナー(3)を得た。 ナーの物性及び評価結果を致1及び2に示す。

[0280] (実施例4) ワックスを実施例2で用いた

ಜ

9
ß
-
-
7
_
t
0
_
华開中
垩
115
₩
•
≘
(31)
(31)
(31)

69	09	
ものを使用した以外は、実施引3と同様にして鉛性トナ	*とし、域圧下有機容剤を留去した結発樹脂組成物(C)	[0301] トナーの
一(4)を得た。トナーの物性及び評価結果を扱り及び	を用いた以外は実施例4と回様にして磁性トナー (5)	州中。
2に示す。	か部た。	[0302] (英極例
[0281] (実施例5) 結沓相脂組成物 (A) に代え	[0282]	(A) の調製に用いた
て、以下に示す重合性を有機溶剤に溶解して均一な溶液*		(19)を用いて調製
新潜铁脂:風合体 (1)	4 0 額 金部	た以外は、実協例1と
風合体 (3)	30 無由部	年た。
風合体 (11)	30重电部	[0303] トナーの
[0283] トナーの物性及び評価結果を要1及び2に	※体を用いて調製した結発樹脂組成物 (D)を用いた以外	示事。
	10 は実物倒4と回様にして発在トナー(6)を添た。	[0304] (比較例
【0284】 (実施例6) 実施例1で結踏制脂組成物	[0285]	(A) の調製に用いた
(A) の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合※		(20)を用いて調蚊
插着铁脂:重合体(7)	7 0 重量部	た以外は実施例1と同
11) 11)	30 氫金部	ų
[0286] トナーの物性及び経価結果を費1及び2に	★体を用いて調製した結発樹脂組成物(E)を用いた以外	お紹のこ [0305]
₩.	は実施例4と同様にして路性トナー(7)を得た。	るためにトナーを加祭
[0287] (実施例7) 実施例1で結婚由脂組成物	[0288]	nmの円柱状試料を作
(A) の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合★		nのセレイアッド型の
箱替机脂:蛋合体(9)	7 0 鱼虫部	蔵学性率及び損失学性
田合体 (11)	3 0 創生部	やの温度依存性の創定
【0289】トナーの物性及び評価結果を数1及び2に	☆ 体を用いて調製した結着前脂組成物 (F)を用いた以外	[0306] 無精密1
4.	は実結例4と回接にして発性トナー(8)を得た。	を評価したところ、扱
【0290】 (実施例8) 実施例1で結婚補脂組成物	[0291]	ものであった。
(A) の調製に用いた重合性に代えて、以下に示す重合な		[0307] (比較例
結婚抵陥: 氫合体 (1)	2 0 重量部	て、風合体(23)を
重合体 (13)	30重量部	2と同様にして比較用
溶液重合法により製造したスチレン	溶液重合法により製造したスチレン・アクリル酸プチル共竄合体 (Mw=17	性及び評価結果を要1
$500, Mw/Mn = 2.3, T_S = 61.0$ °C)	61.0℃) 50飯量部	[0308] (比較例
[0292]トナーの物性及び評価結果を表1及び2に	◆体を用いて調製した結婚付脂組成物 (G) を用いた以外	(A) の調製に用いた
	30 は実施倒4と回様にして母性トナー(9)を得た。	り製造したスチレン・
[0293] (実施例9) 実施例1で結踏樹脂組成物	[0294]	て、重合体 (22)、
(A) の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合◆		塩金部を用いて調製し
結婚性脂:風合体 (1)	2 0 重量部	以外は実施倒1と同様
低合体 (13)	. 10類由的	た。トナーの物性及び
実施例1で用いた影響重合法により	異節倒1で用いた影濁重合法により製造したスチレン・アクリル酸ブチル井重	[0309] (比較例
中存	2000年部	(A) の調製に用いた
実施例8で用いた溶液重合法により	実施例:8 で用いた溶液重合法により製造したステレン・アクリル酸プテル共産	り製造したスチァン・
夺	50萬角部	(国合体(20)70
1951トナーの物性及び評価結果を改1及び2に		昭か用いて 類別 したき
	40 は実施例2と回様にしてトナーを閲覧し、磁性トナー	は対極の1と西東に
【0296】 (実施例10) 実施例1で結踏樹脂組成物	(10)を得た。	ナーの物質及び評価規
(A) の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す直合*	[0297]	103101411111111111111111111111111111111
低合体 (17)	7 4 值盘部	[0311] <u>反者性</u>
鱼合体(11)	3 0 直由部	ָ בורים
【0298】トナーの物性及び評価結果を表1及び2に	体を用いて調製した結着樹脂組成物 (1)を用いた以外	加戦ローナーの牧団領
孙子.	は実施例2と同様にしてトナーを閲製し、磁性トナー	/808, 2m/80
[0299] (実施例11) 実施例1で結踏相指組成物	(11) を得た。	写紙を用いて作成した
(A) の調製に用いた重合体に代えて、以下に示す重合	[0300]	な国家を30g/CD
国合体 (17)	7 4 国由部	ens clean
国合体 (18)	3.2 萬萬即	1 (N) (V

(32) 特別平10-171156 62 ナーの物性及び評価結果を表1及び2に d.)]で10回類り、類り前後の濃度低下等を測定し

	[0301] トナーの物件及び評価結果を扱1及び2に	q.))で10回版の、版の配後の領域指し半を製成し
	派 字。	tt.
	[0302](米图例12)米图例1代格给西腊斯成的(1)(Hannish Hannish)(中国11年11年11年4)(中土11年4)	
	(A) の閲覧に用いた風台体(1) のかわりに風台体	10…夏灰瓦「牛」 12米
	(19)を用いて調製した結落樹脂組成物 (j)を用い	9…強度低下坪 1~
	た以外は、実結例1と同様にして铅性トナー (12)を	
	命 九。	7…磺胺低下率
	[0303]トナーの物性及び評価結果を投1及び2に	ランク 6…磺度低下率 16~20%
	亦 事。	ランク 5…濃度低下率 21~25%
	【0304】(比較例1)実施例1で結着樹脂組成物 10	ランク 4…濃度低下率
	(A) の調製に用いた重合体 (1) のかわりに重合体	ランク 3…濃度低下枠 31~35%
	(20)を用いて調製した結踏樹脂組成物 (K)を用い	ランク 2…強度低下卒 36~40%
	た以外は実施例1と同様にして比較用トナー (1)を得	ランク 1…濃度低下率 41%以上
	ų	[0313] 耐オフセット性 (加熱ローラーの表面温度
	【0305】この路柱トナーのレオロジー特性を創定す	2 1 0°C)
	ろためにトナーを加熱,容融し、直径約8mm,高さ3	加熱ローラーの装面温度210℃で、50g/m² 及び
	nmの円柱状紋科を作製し、常法に従って直径7.9m	120 g / m² の各転写報を用いて作成したトナーの来
	nのセレイテッド型のパラレルグレード上に固定し、貯	定着画像を定着し、トナーが加熱ローラー装面にトナー
	耐弾性事及び損失弾性率の温度依存性を測定した。 弾性	が移行しているか否かで評価した。
	卒の温度依存性の測定結果を図4に示す。	
	[0306] 実施例1と同様にして比較用トナー (1)	ランク 5…トナーが移行せず
	を評価したところ、数1及び2に示す様に明らかに劣る	ランク4…ごく軽徴の量のトナーが移行
	たのらもした。	ランク 3…軽微の量のトナーが移行
	このでした。 「ロュロッ」(比較値)、結構機能は成数(A)に代え	ランク2…トナーの移行が明瞭
	100011(元英AP17)活のfaing stand Ap17に入り、 身分を1000)が100名中共田にかに女工的権登	アンプロ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
	C. 田中子(C.O.) A LOO国用BUTA (CANARY) C. E. E. E. C. A.	ロンっては、アンドルのでは、アンバンのでは、アンがでは、アンがでは、アンがでは、アンがでは、アンがでは、アンがでは、アンでは、アンがでは、アンでは、アンでは、アンでは、アンでは、アンでは、アンでは、アンでは、アン
	2と回転にして兄数用トナー(2)を参わ。 トナーの物	「0313」 ニノコンナインでは、(国政30人)、より日
	性及び評価箱果を要1及び2にボナ。	
	【0308】(比較例3)実施例1で結着樹脂組成物	約20gのトナーを100mlのボリカップに入れ、5
	り製造したスチレン・アクリル酸プチル共重合体に代え 30	
•	て、重合体 (22)、70重量部と重合体 (21)30	ランク5…変化なし
	鱼金部を用いて調製した結脊樹脂組成物(L)を用いた	ランク4…騒災体があるが、すぐにほぐれる
	以外は実施例1と同様にして比較用トナー (3)を得	ランク 3 …ほぐれにくい
	た。トナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。	ランク2…流動性なし
	【0309】(比較例4)実施例1で結婚樹脂組成物	ランク1…ケーキング
	(A) の調製に用いた重合体 (1) 及び懸濁重合法によ	
	り製造したスチレン・アクリル酸ブチル共宜合体に代え	部分の最大画像機度)は、Macbeth RD918
	て重合体(20)70重量部と重合体(22)30重量	(ヤクベス社製)にた図요した。
	部を用いて調製した結着樹脂組成物 (M)を用いた以外	[0318] トナーにおけるワックス分散性の評価
	2得た。ト	40 トナーを光学顕微鏡に偏光板をとりつけ低倍率(例えば
	ナーの物性及び評価結果を表1及び2に示す。	50~100倍)で観察し、トナー粒子300個当りで
	[0310] 解価方法について以下に説明する。	トナー粒子から遊離しているワックス粒子の存在を示す
	[0311] 定着性評価(加勲ローラー要面温度110	類点の数を盥ぼした。
	ا و	[0319]
	加熱ローラーの表面温度110℃で、50g/m²、6	ランク5…個光板を通して輝点なし
	$0\mathrm{g/m^2}$ 、 $8\mathrm{0g/m^2}$ 、及び $12\mathrm{0g/m^2}$ の各転	ランク4…1~10個の輝点
	写紙を用いて作成したトナーの未定着画像を定着し、定	ランク 3 … 1 1~2 0 個の輝点
	君画像を50g/c ${f m}^2$ の荷重をかけたシルボン紙〔1	ランク2…21~50個の期点
	ens cleaning paper "daspe	ランク1…51個以上の輝点がある。
	r (R)" (Ozu paper Co., Lt 5	50 [0320]

特開平10-171156 (33)

特関平10-171156

(34)

8

[班]

Ŕ

	建料	语数据指组成物及过重合体	1覧合体		トナーのTHF可紹分の	トナーのTHF可能分のGPCによる分子量分布
	特古希腊组成协称号	おヨンモル	西土托岗古碑	查 工份均立置置 查工份均立等	F-7	祖中レータ
	又は曲台体符号	担度(Tg: C)	(Mh)	(MW)	1178-0	478-4
実施列1	格容數指組成物 (A)	61.6	12200	149000	18200	413000
英脂烷2	心智物的组成物 (A)	61.5	12100	147000	18100	413000
実施例3	特容姆斯坦克特 (B)	59.7	12300	116000	18300	368000
艾脂的4	(8) 特沙康昭和秦犁	59.3	12400	118000	18500	366000
块施到5	(D) 條沙爾羅爾泰與	60.1	13500	133000	20300	409000
火瓶河6	枯氧物粉的心物 (D)	57.9	15400	136000	22700	412000
实施到7	(3) 偽河爾町牌祭料	55.5	14300	142000	51300	434000
災難朔8	(3) 华沙田昭和安料	603	11500	146000	17400	443000
支施列9	指看機器組成物 (G)	59.9	11900	141000	17700	432000
東施列10	枯霉做品组成物 (H)	58.6	13900	143000	20800	425000
東路州11	(I) 经初期现款基料	58.3	14100	146000	21100	439000
文施列12	結者樹脂組成物 (J)	59.7	7100	123000	10300	428000
116891	(火) 华州明明岩比州	60.8	2200	128000	11800	449000
比欧州2	五合体 (23)	58.2	7900	179000	168000	•
比較到3	(7) 株外球球球長早	1.09	7400	122000	12300	394000
比较例4	結卷機能組成物 (N)	6.09	8100	125000	11900	384000

[0321]

				l	l	Ì			ı	Ì			l	ſ		Ī	ſ	
		14 1	のレオロ	トナーのレオロジー特性	, l		["]	DSCHING	回你常班	텴		定着テス	Ϋ́		ホットオフセット	たが	_	70,
	د رو	-1.02/E					* 3	7.4W0		,		207	**		翻鎖		7727	*/*
	3 🗸	Pa)	ن ن	ີ່. ເ <u>ດ</u> ີ ເວັ	i i		31,5	π-72 7-72 7-(5)	医	E<8	9µ∕30s	# 60g/m	p/808,m	1202/	20g∕⊞	120g/ at	幼稚性	50℃,20 日故屋
116567	60.3	9.3 × 10°	22	3	ક્ષ	33	134.6	,	3	1	5228	85.26	65225	57.75	55275	5226	5254	3778
SIMMS	623	9.1 × 10°	23	3	8	2	70.9	133.9	.5	4.		-	9	9	7	2	4	Þ
夹粉机3	61.8	7.2 × 10°	2.5	93	115	4.3	1345	_	1.45	1.45	8	7	7	8	5	9	4	2
KENT.	603	6.3 × 10°	97	93	130	1.9	11.1	134.1	1.43	1.45	8	83	8	9	4	2	4	7
¥R£915	61.0	6.1 × 10°	25	7.0	93	3.0	70.4	1340	7	1.47	8	8	8	7	8	2	4	7
EMM6	58.4	6.9 × 10°	22	8.7	901	4.0	20.5	133.7	1.45	1.45	01	8	8	8	1	9	4	7
知知	58.1	6.1 × 10°	12	15	13	3.7	70.6	1342	1.43	1.45	10	10	6	8	4	s	4	Þ
31650 3	ğ	4.5 × 10°	22	23	170	2.4	133.7	-	1,35	1,36	1	9	9	5	9	2	3	8
EU89 19	63.6	4.2 × 10°	20	6.4	145	2.5	134.0	-	137	1,42	1	7	9	5	9	9	8	4
DIMPRIS.	80.8	7.2 × 10°	2.9	1.8	130	6.0	70.3	1362	1,48	34.5	8	1	1	9	4	2	4	4
RRMII	61.0	5.1 × 10'	2.8	7.6	155	5.2	72.0	136.9	1.47	1.48	8	8	7	8	5	9	9	۵
211回解发	1.09	1.4×10*	(1)	42	012	2.2	71.1	134.3	1.36	1.34	8	7	9	5	1	3	3	3
। १६४४म	58.7	2.0 × 10°	17	87	315	1.5	1341		1.2	1.25	2	1	1	1	9	9	2	2
र १६२३ म	6.09	1.9 × 10°	1.4	31	82	1.2	134.4	,	1.15	1.2	3	2	2	1	2	2	-	2
1102913	58.5	1.6 × 10°	1.3	679	Ωħ	0'1	1338	-	0'1	1.05	9	3	2	2	1	1	2	-
1182814	1739	1.8 × 10°	171	24	330	1.3	1342		11	0.95	6	2	1	1	8	60	~	ø

[図1] 本発明のトナーのレオロジー特性を示すグラフ [図面の簡単な説明] ものである。 である。 性、耐プロッキング性及び多数枚耐久性等に優れている 50 紙の厚みが厚い紙であっても低温定着性、耐オフセット 【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナーは、転写 [0322]

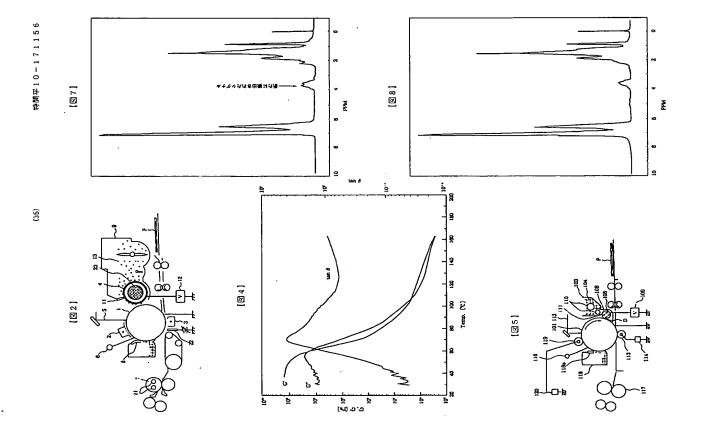
接触 (ローラー) 転写手段 119 接触 (ローラー) 帯電手段 118 加熱加圧ローラー定発器 118a クリーニングブレード 17 発柱ドクターブレード 弾性規制プレード パイアス印加電圧 12 バイアス印加手段 一成分系現像剤 多極永久邸石 現像スリーブ 电压印加手段 20 116 イレース臨光 11 発和プレード 23 多極永久磁石 ファクシミリ装置のプリンターに適用する場合のプロッ 10 101 概光ドラム 103 現像剤容器 13 段柱トナー 16 導電性基体 120 現像手段 2.2 除電手段 15 晚光配 21 1-9 P 被配象材 108 104 105 109 111 113 115 [図3] 図2に示す画像形成装置の現像部の拡大図を示 [図4] 比較用トナーのレオロジー特性を示すグラフで [図6] 本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置を [図7] 製造例1で製造した重合体 (1) の¹ H-NM [図8] 比較製造例1で製造した重合体 (20)の¹ H [図5] 本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装 [図2] 本発明のトナーが適用し得る画像形成装置の一 -NMRスペクトルのチャートを示す図である。 Rのスペクトルのチャートを示す図である。 間の他の例を示す説明図である。 加熱加圧ローラー定権器 クリーニングブレード 例を示す説明図である。 1 静電荷像保持体 現像スリーブ イアーダ観光 一次帝亀器 [符号の説明] 転写茶電器 ク図を示す。

90 100 Temp. [C] è (ළඹ ත.ත දූ

[<u>8</u>3]

[X]

(36)



帯闘平10-171156 (補正)

6.26) 公開日] 平成10年6月26日 (1998. [年通号数] 公開特許公報10-1712 |公開番号||特開平10-171156 |出題番号|| 特闘平9-277160

[国際特許分類第7版] 2030

9/083

[F []

3/08 0030

325

提出日] 平成12年12月14日 (2000, 12. 平從描记却

[手統補正1]

[補正対象容額名] 明細杏

【補正対象項目名】特許請求の範囲

[補正方法] 笈更

[福正内存]

[特許請求の範囲]

【詩水項1】 箱着樹脂、着色剤及びワックスを含有し ている静哉荷像現像用トナーにおいて、

数トナーは、

(a) 損失弾性母と貯蔵弾性率の比(G"/G'=ta n b) が1. 0となる温度が55~70℃の温度倒域に 存在し、かつ、そのときの強性母が11、5×108 P a以下であり.

(b) 温度40℃における貯蔵弾性率(G^4_{40})と温度 50℃における貯蔵弾性率($G^{'}_{50}$)の比($G^{'}_{40}$ G' 50) # 1. 8 - 4. 0 C. b).

(c) 貯蔵弾性率 (G′₅₀) 上温度 6 0℃における貯蔵 寄在第(6、60)との比(6、30/6、60)が3~20

(4) 温度70℃における貯蔵等性率(G'7n)と温度 100℃における貯蔵等件等(G'₁₀₀)の比(G' であり.

(G'110 /G'140)が2~20であることを特徴 と温度 1 4 0 ℃における貯蔵弾性平(G′ 140)の比 (e) 温度110℃における貯蔵資柱等(G'110) 70/6' 100)が50~250であり

となる温度が58~68℃の温度領域に存在し、そのときの強性やが 1×10^7 Pa ~ 1 . 3×10^8 Pa τ あることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用 [請求項2] 数トナーは、北 (G" /G') が1.0

とする静電荷像現像用トナー。

きの弾性事が3×10⁷ Pa~1.0×10⁸ Paで **ちることを特徴とする請求項1に配載の静電荷像現像用** [請求項3] 数トナーは、比 (G" /G') が1.0 となる温度が59~65℃の温度領域に存在し、そのと

2. 0~3. 5であることを特徴とする請求項1乃至3 |謝水項 5| 数トナーは、数貯蔵降性略 (G' 50) と 数貯蔵弾性 (G′60) との比 (G′50/G′60) が4 **郊貯積資料場(G′50)との比(G′40/G′50)が** [讃求頃4] 数トナーは、数貯蔵弾性略 (G, 40) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

[請求項 6] 版トナーは、鮫貯蔵弾性略 (G' 50) と 数貯蔵資性母 (G′60) との比 (G′50/G′60) が5 ~10であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれ かに記載の静電荷像現像用トナー。 かに記載の静電荷像現像用トナー。

~15であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれ

[耕水項 1] 数トナーは、核貯蔵弾性率 (G'70)と [讃求項8] 数トナーは、数貯蔵弾性率 (G'70) と 100)が60~240であることを特徴とする請求項 100) が70~220であることを特徴とする請求項 |10) と駁貯蔵浴柱卒 (G' 140) との比 (G' 110 /G' 140) が2. 5~18であることを特徴とす 1 乃至6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 I 乃至 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 数甲酸資料型 (G'100) との比 (G'70/G' **校貯蔵弾柱母(G′100)との比(G′70∕G′** [請求項9] 数トナーは、数貯蔵弾性略 (G'

[請求項<u>10</u>] 数トナーは、数貯蔵弾性率 (G'₁₁₀ G' 140) が3~15であることを特徴とする請求項)と核貯蔵資性率 (G' 140) との比 (G' 110

る請求項1乃至8のいずれかに記載の静電荷像現像用ト

ットを有するブロック共重合体を含有していることを特 散とする静水項1乃至10のいずれかに記載の静電荷像 ユニット及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーユニ 乃至8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。 現像用トナー。

ることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載 [静水項14] 結発樹脂は、芳香族ビニルモノマー及

の静電荷像現像用トナー。

ぴ (メタ) アクリル酸エステルモノマーを下配化学式

(1), (2), (3) 又は(4)

度を5℃以上変えてラジカル蛋台に合成されたものであ

で以上であるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温 ーオキサイド甚を分子内に2個以上有し、各々のパーオ キサイド基の開裂反応が起る10時間半減温度の差が5

> [請求項12] 数プロック共重合体は、全結踏樹脂に とを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の静 対して10重量%以上、核結準樹脂に含有されているこ **毗荷俊現像用トナー。**

モノマー及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーをパ 0 0 [請求項<u>13]</u> 核プロック共重合体は、芳香族ピニル

$$R_1 - OO - C - R_2 - C - OO - R_2$$

Ξ

3

$$R_1 - 00 - R_2 - 00 - R_3$$

$$k_1 - OO - C - R_2 - C - OO - R_3)_T$$
 (3)

るラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以 2~30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭 粟数6~20のアリール基を示し、これらは同じであっ ても相互に異なっていてもよい。 k,nは2~500粒 数を安わし、mは1~20の監数を改わす。〕で示され [式中、R₁ , R₂ , R₃ , R₄ , R₅ , R₆ , R₇ , R₈ , R₁₀, R₁₁及びR₁₂は、炭架数

[諸状項<u>15]</u> 数結着柑脂は、(i) 芳香族アニルキ りル酸エステルモノマーを狙盘比で20:1~1:1で

尼截の静電荷像現像用トナー。

ノマー単独または芳香族ピニルモノマーと (メタ) アク

混合したモノマー混合物と、下記化学式(1),

(2), (3), 又は(4)

ていることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに

上変えてラジカル重合して合成された共重合体を含有し

Ξ

8

R. - 00 - R. - 00 - R.

$$R_1-CO-\overset{\stackrel{f}{\downarrow}}{C}-R_3-\overset{\stackrel{f}{\parallel}}{C}-CO-R_2$$

紫数6~20のアリール基を示し、これらは同じであっ 数を扱わし、nは1~20の監数を致わす。] で扱わさ れるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50~ ても相互に異なっていてもよい。 k,nは2~50の整 2~30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭 (式中、R₁ , R₂ , R₃ , R₄ , R₅ , R₆ , R₇ , R₈ , R₉ , R₁₀, R₁₁及びR₁₂は、炭栗数

一混合物を再度添加して第1の重合反応よりも5℃以上 する少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程 (ii) (メタ)アクリル酸エステルモノマー単独また は芳香族ピニルモノマーと(メタ)アクリル酸エステル モノマーを重量比で1:20~1:1で混合したモノマ 高い温度で重合反応を行なう第2の重合反応工程;を有 120℃で重合反応を行なう第1の重合反応工程;

と(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重量比で1: 20~1:1で混合したモノマー混合物と、下配化学式

(1), (2), (3), 又は(4)

[外3]

を経て合成された共宜合体を含有していることを特徴と する請求項1乃至13のいずれかに記載の静電荷像現像

【請求項16】 数結発制胎は、(i) (メタ) アクリ **小数エステルモノター単独または芳香膜 アニルモノャー**

Ξ

鞍数6~20のアリール基を示し、これらは同じであっ ても相互に異なっていてもよい。 k,nは2~50の整 数を致わし、mは1~20の整数を致わす。〕で致わさ れるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50~ 120℃で無台反応する工程; (ii) 芳香族ピニルモノマー単独または芳香族ピニル モノマーと(メタ)アクリル餃エステルモノマーを氫量 比で20:1~1:1で混合したモノマー混合物を再度 添加して温度55℃以上で重合反応する工程:からなる 少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程を経 て合成された共宜合体を含有していることを特徴とする 請求項1乃至13のいずれかに記載の静電荷像現像用ト [請求項17] 該結婚樹脂は、2,500~50,0 とを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載の静 00の数平均分子量 (Mn) 及び10,000~1,5 00.000の**国金**平均粒子型 (Mw)を有しているこ 低荷像現像用トナー。

とを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の静 [請求項18] 数トナーは、数トナーのTHF可容分 のGPCによる分子量分布において、分子量12、00 200,000の倒板にそれぞれどークを有しているこ 0~40,000の倒板及び分子曲50,000~1, 電荷像現像用トナー。

を満足することを特徴とする消水項1乃至18のいずれ 0を超える高分子量領域の面積 (H) との比が下配関係 [請求項19] 抜トナーは、数トナーのTHF可符分 のGPCによる分子量分布において、分子量45,00 0 以下の低分子量領域の面積 (L) と分子量45,00 (L) : (H) = $1:9 \sim 9.5 \sim 0.5$

[請求項20] 静電階像保持体に保持されている静電 Ξ 8 3

階像をトナーにより現像し、トナー画像を形成する現像 数トナー画像を記録材に転写する転写工程及び該記録材 に転写されたトナー画像を加熱定着手段により核配録材 に加熱定着する定着工程、を有する画像形成方法におい **抜トナーは、結훰樹脂、碧色剤及びワックスを含有して**

数トナーは、

n ð)が1. 0となる温度が55~70℃の温度領域に (a) 損失衛性率と貯蔵弾性等の比(G"/G'=ta 存在し、かつ、そのときの弾性容が1. 5×10⁸ a以下であり、

(b) 温度40℃における貯蔵弾性率 (G′₄₀) と温度 50℃における貯蔵降性略 (G'₅₀)の比 (G' G' 50) 11. 8~4. 0751.

(c) 抜貯蔵弾性率 (G′₅₀) と温度60℃における貯 類智柱巻 (C, 60) との比 (C, 20/C, 60) が3~2 0 539.

(4) 温度70℃における計蔵浄性等(G'₇₀)と温度100℃における貯蔵浄性等(G'₁₀₀)の比(G' 70/6' 100) が50~250であり、

(G′110 /G′140)が2~20であることを特徴 と温度140℃における貯蔵浴性率(G′₁₄₀)の比 (e) 温度110℃における貯蔵学性率 (G'₁₁₀) とする画像形成方法。

0となる温度が58~68℃の温度領域に存在し、その ときの時性 Pull 1×10⁷ Pa~1.3×10⁸ Pa であることを特徴とする請求項20に記載の画像形成方 [請求項21] 数トナーは、比 (G" /G') が1.

0となる温度が59~65℃の温度倒岐に存在し、その

かに記載の静電荷像現像用トナー。

[請求項22] 数トナーは、比 (G* /G')が1.

ときの資柱母が3×10⁷ Pa~1.0×10⁸ Pa であることを特徴とする請求項20に記載の画像形成方

と数貯藤浄性母 (G' 50) との比 (G' 40/G' 50) が 2. 0~3. 5 であることを特徴とする請求項<u>20</u>乃至 | |静水項24| 数トナーは、数貯蔵弾性率 (G'₅₀) |静水項23| 数トナーは、数貯殻弾性型 (G'40) 22のいずれかに記載の画像形成方法。

と数貯蔵弾性母 (G′60) との比 (G′50/G′60) が 4~15であることを特徴とする請求項20乃至23の いずれかに記載の画像形成方法。

と数野歳寧柱母(G′60)との比・(G′50/G′60)が 5~10であることを特徴とする請求項20万至23の [請求項<u>25</u>] 該トナーは、該貯蔵弾性率 (G²9) いずれかに記載の画像形成方法。

.≅ と核貯蔵弾性率 (G′₁₀₀) との比 (G′₇₀/G′₁₀₀) が10~220であることを特徴とする排水項<u>20</u>)が60~240であることを特徴とする諸求項<u>20</u> [請求項27] 数トナーは、数貯蔵弾性率 (G'70))と稼貯蔵導性等(G' 140)との比(G' 110 / G' 140)が2. 5~18であるごとを特徴とする詩 [静水項<u>26</u>] 数トナーは、数貯蔵弾性率 (G⁷70) と核貯蔵弾性率 (G' 100) との比 (G' 70/G' 乃至25のいずれかに記載の画像形成方法。 5至25のいずれかに記載の画像形成方法。

R1 - 00 - C - R - C - 00 - R 水項20万至27のいずれかに記載の画像形成方法。 0

| 式中、R1 , R2 , R3 , R4 , R5 , R6 , 2~30の直鎖、分岐または環状のアルキル基または炭 粟数6~20のアリール基を示し、これらは同じであっ ても相互に異なっていてもよい。k,nは2~50の整 数を扱わし、mは1~20の監数を扱わす。〕 で示され るラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温度を5℃以 上変えてラジカル重合して合成された共重合体を含有し ていることを特徴とする請求項20万至32のいずれか R1 , R8 , R9 , R10, R11及びR12は、炭素数

|請求項<u>29|</u>| 数トナーは、該貯蔵弾性や(G[′]110 G'140)が3~15であることを特徴とする静水項)と核貯蔵浄社母(G′₁₄₀)との比(G′₁₁₀ 20万至27のいずれかに記載の画像形成方法。

特開平10-171156 (補正)

€

ットを有するブロック共宜合体を含有していることを特 散とする請求項20万至29のいずれかに記載の画像形 [請求項30] 該結潛樹脂は、芳香族ピニルモノマー ユニット及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーユニ

【請求項31】 核プロック共重合体は、全結着樹脂に とを特徴とする請求項20万至30のいずれかに記載の 対して10重量%以上、核結踏樹脂に含有されているこ 画像形成方法。

ることを特徴とする請求項

20万至

31のいずれかに記 モノマー及び (メタ) アクリル酸エステルモノマーをパ ーオキサイド基を分子内に2個以上有し、各々のパーオ キサイド基の開製反応が起る10時間半減温度の差が5 て以上であるラジカル重合開始剤を用いて、重合反応温 度を5℃以上安えてラジカル蛋合に合成されたものであ 戦の画像形成方法。

[請求項33] 結婚樹脂は、芳香族ピニルモノマー及 ぴ (メタ) アクリル酸エステルモノマーを下配化学式 (1), (2), (3) 又は(4)

3 3

りル酸エステルモノマーを狙動比で20:1~1:1で [請求項34] 数結増補指は、(i) 芳香族ピニルモ ·マー単独または芳香族ピニルモノマーと(メタ)アク 限合したモノマー混合物と、下記化学式(1) に記載の画像形成方法。

(2), (3), 又は(4) [外5]

$$R_{\star} - 00 - R_{\delta} - 00 - R_{\delta}$$
 (2)

$$(R_3 - 00 - C - R_4 - C - 00 - R_4)_1$$

ල

3

2~30の直鎖、分岐または環状のアルキル甚または炭 ₩数6~2007リール苺を示し、これらは同じであっ ても相互に異なっていてもよい。 k, nは2~50の弦 数を扱わし、mは1~20の整数を扱わす。」で扱わさ (ii) (メタ)アクリル酸エステルモノマー単独また は芳香族ピニルモノマーと(メタ)アクリル酸エステル モノマーを狙量比で1:20~1:1でほ合したモノマ 一混合物を再度添加して第1の重合反応よりも5℃以上 [式中、R₁ , R₂ , R₃ , R₄ , R₅ , R₆ , R₇ , R₈ , R₉ , R₁₀ R₁₁及びR₁₂は、成業数 れるラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50~ 120℃で重合反応を行なう第1の重合反応工程;

20~1:1で混合したモノマー混合物と、下記化学式 と(メタ)アクリル酸エステルモノマーを重量比で1; ル酸エステルモノマー単独または芳香族ピニルモノマー (1), (2), (3), 双比(4)

$$R_1 - OO - \dot{C} - R_3 - \dot{C} - OO - R_2$$

$$R_4 - OO - R_5 - OO - R_5$$
(2)

Ξ

3

3

2~30の直鎖、分岐または環状のアルキル甚または炭 緊数6~20のアリール基を示し、これらは同じであっ ても相互に異なっていてもよい。k. nは2~50の数 数を扱わし、mは1~20の整数を扱わす。〕で扱わさ れろラジカル重合開始剤を含むモノマー組成物を50~ R7 , R8 , R9 , R10 R11及びR12は、欧紫数 (苯中, R1, R2, R3, R4, R5, R6, 120℃で重合反応する工程:

少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程を超 て合成された共重合体を含有していることを特徴とする [請求項36] 該結君制船は、2.500~50,0 (ii) 芳香族ピニルモノマー単独または芳香族ピニル モノマーと(メタ)アクリル敬エステルモノマーを簠曲 比で20:1~1:1で配合したモノマー既合物を再殴 **請求項20万至32のいずれかに記載の画像形成方法。**

0

00の数平均分子曲 (Mn) 及び10,000~1,5 とを特徴とする開水項20万至35のいずれかに記載の 00,000の**血量平均粒子量 (Mw)を有している**こ

とを特徴とする請求項20万至36のいずれかに配載の [時末頃31] 数トナーは、数トナーのTHF可格分 のG P C による分子量分布において、分子量 1 2, 00 200,000の倒板にそれぞれピークを有しているこ 0~40,000の倒域及び分子曲50,000~1, 画像形成方法。

[請求項38] 数トナーは、数トナーのTHF可容分 0以下の低分子量領域の面積 (L) と分子量45,00 0を超える高分子量領域の面積 (H) との比が下配関係 のG P C による分子量分布において、分子量45,00 (L) : (H) = 1:9 \sim 9.5 \sim 0.5

を満足することを特徴とする請求項20乃至31のいず

いかに 記載の画像形成方法。

特開平10-171156 (補正)

9

「請求項39」 該静電階像保持体は、電子写真用感光 本であることを特徴とする請求項20万至38のいずれ かに記載の画像形成方法。 [請求項40] 核加勲定着手段は、加勲ローラー及び 加圧ローラーを有する加熱加圧ローラー定路装置である ことを特徴とする請求項21乃至39のいずれかに記載 の画像形成方法。

[手統補正2]

[補正対象項目名] 0027 [補正対象書類名] 明紺書

[補正方法] 変更

[猛压内约]

する少なくとも2段階の異なる温度で重合反応する工程

高い温度で重合反応を行なう第2の重合反応工程;を有

0027] 本発明は、結着樹脂、着色剤及びワックス を含有している静電荷像現像用トナーにおいて、嫁トナ

= t a n b) が 1. 0となる温度が 55~10℃の温度 倒域に存在し、かつ、そのときの頃性母が1.5×10 50) の比 (C, 40/C, 20) が1.8~4.0であり、 (c) 貯蔵弾性母 (C, 20) と温度60℃における貯蔵 8 Pa以下でわり、(b) 温度40℃における貯蔵導 一は、(a) 損失弾性率と貯蔵弾性率の比(C"/C, 性率 (G′40) と温度50℃における貯蔵弾性率 (G′

100)の比(G'70/G'100)が50~250であ 9. (e) 温度110℃における貯蔵弾性型 (G'110)と温度1±0℃における貯蔵弾性型(G′₁₄₀)の (G'70) と温度100℃における貯蔵弾性率 (G' であり、(d)温度70℃における貯蔵弾性率

比(G'110 /G'140)が2~20であることを辞 散とする静電荷像現像用トナーに関する。

[補正対象書類名] 明細書 [手統補正3]

[補正対象項目名]0028

[補正方法] 変更

0028]さらに本発明は、静電階像保持体に保持さ

損われる場合があり好ましくない。

40/G′50 が1.8~4.0であり、(c) 貯蔵弾性車(G′50) と温度60℃における貯蔵弾性率 れている静電潜像をトナーにより現像し、トナー画像を 形成する現像工程、該トナー画像を記録材に転写する転 手段により核記録材に加熱定着する定着工程、を有する 画像形成方法において、該トナーは、結踏樹脂、着色剤 及びワックスを含有しており、該トナーは、(a)損失 り、(d) 温度70℃における貯蔵弾性母(G′₇₀)と 学工程及び該記録材に転写されたトナー画像を加熱定着 かつ、そのときの弾柱母が1.5×108 Pa以下で あり、 (b) 温度40℃における貯蔵弾性率 (G′₄₀) 0となる温度が55~70℃の温度領域に存在し、 と温度50℃における貯蔵弾性率 (G′₅₀)の比 (G′ 容在母と形板容在母の比 (C* /C' = t a n 8).が 60) との比(G' 50/G' 60) が3~20であ Ġ,

110 /G'140)が2~20であることを特徴とする 温度110℃における貯蔵弾性率(G'110)と温度 (G' 70/G' 100)が50~250であり、(e) 140℃における貯蔵弾性率(G'₁₄₀)の比(G' 温度100℃における貯蔵弾性率 (G'₁₀₀)の比 画像形成方法に関する。

[補正対象項目名] 0031 [補正対象皆類名] 明細哲

資性時 (G′60) との比 (G′50/G′60) が3~20

[補正方法] 削除 [手統補正5]

[植正対象哲類名] 明紺春

【補正対象項目名】0059

[補正方法] 変更 [補正内容]

[0059] 本発明において、G′40/G′50は1.8 であることが良い。G' 40/G' 50が1. 5未満となる 40/G′50が5.0を超える場合にはトナーの保存性が ~4. 0であることが良く、好ましくは2. 0~3. 5 場合には安定した定着性を示すトナーが得られず、G′